

Einfluß von geringen Eisengehalten auf die mechanischen Eigenschaften und das Kriechverhalten von Titan

von
Patrice Delarbre

Erlangen 1984

1984 № 389

Einfluß von geringen Eisengehalten
auf die mechanischen Eigenschaften
und das Kristallverhalten von Titan



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Einfluß von geringen Eisengehalten auf die mechanischen Eigenschaften und das Kriechverhalten von Titan

Der Technischen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des Grades
DOKTOR-INGENIEUR

vorgelegt von
Patrice Delarbre

Erlangen 1984

Als Dissertation genehmigt von der
Technischen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der Einreichung: 18.6.1984

Tag der Promotion: 26.7.1984

Dekan: Prof. Dipl.-Ing. G. Vetter

Berichterstatter: Prof. Dr. U. Zwicker

Priv.-Doz. Dr. H.-G. Sockel

Inhaltsverzeichnis

	<u>Seite</u>
<u>1. Einleitung und Aufgabenstellung</u>	1
<u>2. Kenntnisstand</u>	2
2.1 Allgemeine Angaben über Titan	2
2.2 Zustandsdiagramm TiFe und intermetallische Phase TiFe sowie Vorstufen	4
2.3 Der Einfluß von Beimengungen auf die Härte von Titan	6
2.4 Rekristallisation und Kornwachstum	8
2.5 Mechanische Eigenschaften	11
2.6 Reckalterung von Titan	14
2.7 Kriechen	15
<u>3. Versuchswerkstoffe, Probenherstellung und Untersuchungsmethoden</u>	22
3.1 Der Werkstoff: Elektrolyttitan und Titan technischer Reinheit	22
3.2 Schmelzverfahren zur Herstellung von Legierungszusätzen aus Elektrolyttitan	23
3.3 Umformen in Wärme und bei Raumtemperatur	24
3.4 Metallographische Untersuchung und Härtemessung.	24
3.5 Glühung	25
3.6 Werkstoffprüfung	26
3.7 Elektronenmikroskopie	26
<u>4. Die Bestimmung von Eisen in Reintitan</u>	27
4.1 Atom-Absorption	27
4.2 Spektralanalyse	28
4.3 Photometrie	28
4.3.1 Beschreibung der Methode	29
4.3.2 Prüfung der Meßgenauigkeit	30
4.3.3 Ergebnisse	30

<u>5. Ergebnisse</u>	31
5.1 Einfluß von Eisen und Sauerstoff (Schmelzzustand)	31
5.1.1 Härte HV 10	31
5.1.2 Metallographische Untersuchungen	33
5.2 Korngröße	34
5.3 Kornwachstum - Rekristallisation	34
5.4 Mechanische Eigenschaften und ausgeprägte Streckgrenze bei Raumtemperatur und 250 °C	38
5.5 Kriechversuch	40
5.5.1 Kriechversuche mit Proben aus Elektrolyttitan	40
5.5.2 Kriechversuche mit Proben aus Titan technischer Reinheit	43
<u>6. Diskussion der Ergebnisse</u>	44
6.1 Schmelzbarren	44
6.2 Bestimmung und Verteilung des Eisens	46
6.3 Rekristallisation und Kornwachstum	47
6.4 Mechanische Eigenschaften.....	48
6.5 Kriechverhalten	49
<u>7. Zusammenfassung</u>	51
Literaturverzeichnis	55
Tabellen	62
Abbildungen	67

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Titan ist zwar schon 1791 bekannt geworden, seit seiner Entdeckung vergingen aber noch rund 150 Jahre bis zu seiner Herstellung in technischem Maßstab. In der Zeit nach 1950 nahm die Produktion dieses Metalls bis ca. 100.000 tato 1983 zu. Wegen seines niedrigen spezifischen Gewichtes $4,5 \text{ g/cm}^3$, das zwischen dem von Aluminium und Stahl liegt, bei gleichzeitig hoher Festigkeit und wegen seiner in vielen Medien ausgezeichneten Korrosionsbeständigkeit werden Titan und Titanlegierungen hauptsächlich in der Raum- und Luftfahrt, in zunehmendem Maße in der chemischen Industrie und verwandten Industriezweigen, wie z. B. Meerwasseraufbereitung, verwendet. Seine mechanischen Eigenschaften und seine Korrosionsbeständigkeit geben ihm eine wichtige Stellung unter den technisch verwendeten Metallen und Legierungen.

Die mechanischen Eigenschaften von den "reinen" Metallen oder ihren Legierungen hängen nicht nur von den mechanischen Parametern, sondern auch von den Versuchsbedingungen und von der Vorbehandlung ab. Der Einfluß von Beimengungen kann eine große Rolle im Bezug auf die mechanischen Eigenschaften spielen.

Da das Eisen sowohl im Schwammtitan wie auch im Elektrolyttitan als wichtigste metallische Beimengung in unterschiedlichen Gehalten vorhanden ist, sollte der Einfluß, bisher noch nicht bekannt, eines geringen Eisengehaltes auf die mechanischen Eigenschaften des α -Ti-Mischkristalls und auf das Kriechverhalten des Titans mit Hilfe entsprechender Legierungen, möglichst mit gleicher Korngröße, geprüft werden. Das Eisen, das eine sehr niedrige, aber deutliche Löslichkeit in Titan von 0,066 Gew.% Fe bei 790°C hat, kann die mechanischen Eigenschaften von Titan beeinflussen.

Verschiedene eisenhaltige Legierungen (zwischen 0,01 und 0,14 Gew.% Fe) sollten deshalb aus Elektrolyttitan mit ca. 0,010 Gew.% Fe erschmolzen werden.

Es ergab sich zunächst die Aufgabe, die Verteilung und die Konzentration des Eisens an der Stelle des Schmelzbeginns und an der Stelle der Resterstarrung der Schmelzbarren zu bestimmen. Aus diesen Barren sollten Proben mit einem feinkörnigen und homogenen Gefüge durch Verformung und durch Glühung hergestellt und die entsprechenden Rekristallisationskurven für die verschiedenen Legierungen bei 600 °C und 700 °C aufgestellt werden. Die mechanischen Eigenschaften sollten bei Raumtemperatur, wie bei höheren Temperaturen (250 °C bzw. 400 °C) untersucht und das Kriechverhalten geprüft werden.

2. Kenntnisstand

2.1 Allgemeine Angaben über Titan

Titan liegt bei Raumtemperatur in der hexagonal dichtest gepackten α -Modifikation vor, die sich bei 882,5 °C in die kubisch raumzentrierte β -Phase umwandelt¹⁾. Durch den Zusatz von Legierungselementen kann die Umwandlungstemperatur beeinflusst werden, wobei man α - und β -stabilisierende Legierungselemente unterscheidet: Zu den α -Stabilisatoren gehören vor allem Sauerstoff, Stickstoff und Aluminium. Die Legierungsmetalle Chrom, Eisen, Vanadin, Zinn, Molybdän und Palladium sind u. a. β -Stabilisatoren.

Die hexagonale Elementarzelle des Titans hat folgende Abmessungen (Abb. 1):

Gitterkonstanten:	$a = 2,9503 \overset{\circ}{\text{\AA}}$
	$c = 4,6831 \text{ \AA}$

Achsenverhältnis:	$c/a = 1,5873$
-------------------	----------------

Atomradius:	$r_A = 1,46 \overset{\circ}{\text{\AA}}$
-------------	--

Radius der Elektronen-	
hülle:	$r_E = 1,66 \overset{\circ}{\text{\AA}}$

Titan hat einen Atomradius von 14,6 nm und kann mit Elementen, deren Atomradius nicht mehr als 15 % abweicht, d. h. zwischen 12,4 nm und 16,8 nm, Substitutionsmischkristalle bilden. Der Atomradius von Eisen ($r_A = 12,6$ nm) ist 13,7 % kleiner als der Atomradius von Titan.

Vergleicht man das Achsenverhältnis von Titan mit dem idealen Achsenverhältnis $c/a = 1,633$ der Konfiguration dichtester Packung, in dem alle Atome gleichen Abstand voneinander haben, so läßt sich erkennen, daß beim Titan die Basisflächen entlang der c-Achse zusammengedrückt sind.

Wenn bei hexagonalen Metallen der Abstand in c-Richtung hinreichend klein ($c/a \leq 1,633$) ist, so sind diese Basisebenen wenig für die Gleitung geeignet. Es treten die Prismenflächen 1. Art $\{10\bar{1}0\}$ als bevorzugte Gleitebenen auf und als weitere Gleitebenen die Pyramidenflächen 1. Art, 1. Ordnung $\{10\bar{1}1\}$ ²⁾. Als Hauptgleitrichtung wurde die Richtung $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ festgestellt (Abb. 2). Die Ursache für das starke Auftreten der $\{10\bar{1}0\}$ -Ebene ist auf die höhere Atomdichte (1,260) der Prismenfläche 1. Art als der Basisebene (Atomdichte 1,155) zurückzuführen.

Es wurde gezeigt, daß mindestens neun Gleitsysteme zur plastischen Verformung des Titans beitragen können. Die Gleitung der $\{10\bar{1}0\}$ -Ebene wird erschwert, wenn Beimengungen in den Oktaederlücken eingelagert sind, wodurch die $\{10\bar{1}1\}$ -Ebene die Hauptgleitebene wird³⁾. Neben den Gleitprozessen kann die plastische Verformung des Titans über Zwillingsbildung erfolgen. Beobachtet wurden die fünf folgenden Zwillings Ebenen:

$\{10\bar{1}2\}$, $\{11\bar{2}1\}$, $\{11\bar{2}2\}$, $\{11\bar{2}3\}$ und $\{11\bar{2}4\}$ ⁴⁾.

Mit fallender Temperatur, Zunahme des Verformungsgrades, der Reinheit und der Korngröße nimmt die Zwillingsbildung zu.

Der Grad der Anisotropie von Titan kann z. B. durch die drei Hauptspannungen, die ihrerseits durch den Spannungs- und Verzerrungstensor im elastischen Fall gegeben sind, bestimmt werden.

Der Spannungstensor ist für die drei Hauptspannungen definiert als:

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \begin{matrix} (x10^{11} \text{ Dyne/cm}^2) \\ C_{11} = 16,29 \\ C_{33} = 18,03 \\ C_{12} = 9,34 \\ C_{13} = 6,20 \\ C_{44} = 4,66 \end{matrix}$$

Die Werte von C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} und C_{44} wurden wie oben eingetragen bestimmt⁵⁾.

2.2 Zustandsdiagramm TiFe und intermetallische Phase TiFe sowie Vorstufen

Da das Eisen sowohl im Schwammtitan wie auch im Elektrolyttitan als wichtigste metallische Beimengung in unterschiedlichen Gehalten vorhanden ist, sollen zunächst die Phasengleichgewichte zwischen Ti und Fe besprochen werden⁸⁾. Die Löslichkeit von Eisen im hexagonalen α -Titan-Mischkristall hängt stark von der Temperatur ab. Durch eine metallographische Untersuchung wurde die maximale Löslichkeit von Eisen in α -Titan mit 0,058 Gew.% Fe bei der eutektoiden Temperatur von 590 °C bestimmt⁶⁾. Eine weitere Untersuchung⁷⁾, die die Löslichkeitsänderung in Abhängigkeit von der Leitfähigkeitsänderung bestimmt, ist in Abb. 3a ebenfalls eingetragen. Die maximale Löslichkeit wurde mit dieser Methode bei 790 °C mit 0,066 Gew.% Fe (0,056 At% Fe) bestimmt. Dieses Maximum der Löslichkeit liegt demnach nicht bei der eutektoiden Temperatur (590 °C), sondern bei 790 °C. Bei 600 °C liegt diese Löslichkeit bei 0,02 Gew.% Fe. Die Kurve zeigt eine rückläufige Löslichkeit, die auch bei anderen Legierungen,

wie Ge-Cu oder Ni-S, beobachtet wurde. Diese Löslichkeit von Eisen in α -Titan wurde mit 0,0025 und 0,05 Gew.% Sauerstoffgehalt nicht gestört⁷⁾. Die intermetallische Phase TiFe steht mit dem α -Titan-Mischkristall im Gleichgewicht.

Es ist bekannt, daß ein Zusatz von Eisen zu Titan die β/α -Versuchstemperatur zu tieferen Temperaturen verschiebt. Diese Tendenz von Eisen, die β -Phase zu stabilisieren, sollte dazu führen, daß im Mikrogefüge von Fe-haltigen Proben, die aus dem $(\alpha+\beta)$ -Gebiet in das $(\alpha+TiFe)$ -Gebiet gebracht werden, die Ausscheidung von TiFe durch Verminderung des Fe-Gehaltes in der β -Phase erfolgen sollte, da sich das Eisen in der β -Phase anreichert⁷³⁾. Durch die Anwesenheit von 0,5 Gew.% Fe gemäß der ersten⁶⁾ bzw. 0,025 Gew.% Fe gemäß der zweiten Untersuchung⁷⁾ wurden jedoch beim Abkühlen von einer Temperatur von $\geq 590^\circ\text{C}$ und anschließender Luftabkühlung die geringen Anteile der im Gleichgewicht befindlichen β -Phase bis Raumtemperatur stabilisiert.

Der Gehalt an Eisen im Gleichgewicht (Abb. 3b) in der β -Phase beträgt bei 590°C 14,8 Gew.% Fe (13 At% Fe)⁸⁾. Da bereits 9 Gew.% Fe im Titan genügen, um die β -Phase nach Abkühlung auf Raumtemperatur zu stabilisieren⁹⁾, bleibt eine β -Phase mit 15 Gew.% Fe bei Abkühlung, z. B. 1 mm $\emptyset$ von 600°C an Luft auf Raumtemperatur, ebenfalls im kubisch raumzentrierten Gitter der β -Phase erhalten. Durch Temperaturerhöhung oberhalb 590°C wird der Gehalt an Fe in der β -Phase bei Legierungen mit Eisengehalten von mehr als 0,066 Gew.% Fe vermindert, bis beim Übergang aus dem $(\alpha+\beta)$ -Phasengebiet in das Phasengebiet der homogenen β -Phase die Fe-Konzentration der Legierung erreicht ist.

Unterhalb 550°C zerfällt die β -Phase über die Zwischenstufen (Entmischungszone, Vorstufe ω -Phase und ω -Phase) in α -Ti-Mischkristall und in die intermetallische Verbindung TiFe.

Da die eutektische Umwandlung der β -Phase in dem α -Mischkristall und TiFe sehr langsam ist, die mit der Fe-Diffusion in dem Titangitter verbunden ist, hat die Abkühlungsgeschwindigkeit einen Einfluß auf die Entmischung der β -Phase¹³⁾.

Da das Titan eine starke Affinität zu Sauerstoff besitzt, kann TiFe in die ternären Verbindungen Ti_3Fe_3O bzw. Ti_4Fe_2O ¹¹⁾¹²⁾ bzw. $Ti_{10}Fe_7O_3$ übergehen¹⁰⁾. Die sauerstoffhaltigen Phasen können keinen Wasserstoff aufnehmen und vermindern deshalb die Speicherkapazität eines TiFeH-Speichers. Bei der H-Speicherung bilden sich die Hydridphasen $TiFeH(\beta)$ und $TiFeH_2(\gamma)$ ¹⁰⁾, da die intermetallische Verbindung TiFe Hydride bilden kann.

2.3 Der Einfluß von Beimengungen auf die Härte von Titan

Die Härte eines Schmelzbarrens von Titan ist Maß für die Qualität, die hauptsächlich durch den Gehalt von interstitiell gelösten Elementen, wie z. B. Sauerstoff oder Stickstoff, beeinflußt wird. Die Härte von Schmelzbarren nimmt mit zunehmendem Sauerstoff- oder Stickstoffgehalt zu. Die Streuung der Härte wird außer durch die Anisotropie der Kristallite auch durch die Verteilung dieser und weiterer Legierungselemente, wie z. B. Eisen und Kohlenstoff, beeinflußt. Zahlreiche Untersuchungen haben sich bereits mit der Abhängigkeit der Härte von dem Anteil der Beimengungen Sauerstoff, Stickstoff und Eisen beschäftigt¹⁴⁻¹⁸⁾. Nur in wenigen Arbeiten ist der Einfluß des Sauerstoffes bei konstantem Fe-Gehalt bzw. der Einfluß des Eisens bei konstantem O-Gehalt bestimmt worden.

Nach einer empirischen Formel zur Bestimmung der Härte des Werkstoffes am Stickstoff- und Sauerstoffgehalt beträgt das

Sauerstoffäquivalent: $2/3 \% C + 2 \% N + 1 \% O$ ¹⁴⁾.

Hieraus geht hervor, daß Stickstoff einen wesentlich größeren Einfluß auf die Härte besitzt als Sauerstoff. Im reinen Titan ist der Stickstoffgehalt jedoch wesentlich geringer als der Sauerstoffgehalt, so daß der Einfluß des Stickstoffgehaltes gegenüber dem Sauerstoffgehalt meist vernachlässigt werden kann. Während eine Bestimmung des Eisengehaltes analytisch relativ einfach erfolgen kann, ist die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes mit der erforderlichen Genauigkeit schwieriger. Deshalb wird oft für eine erste näherungsweise Bestimmung einer Härtemessung der Vorzug gegeben.

Über die bereits 1956 ermittelte empirische Gleichung¹⁵⁾,

$$(a) \quad \text{Gewicht \% (O + N)} = 6,85 \times 10^{-6} (\text{HB})^2$$

kann der Sauerstoffgehalt leicht näherungsweise errechnet werden. Die Gleichung gilt für einen Eisengehalt von 0,100 Gew.% Fe und einen Kohlenstoffgehalt von 0,020 Gew.% C. Bei anderen Eisen- bzw. Kohlenstoffgehalten wird ein Korrekturfaktor eingeführt. Bei 0,01 Gew.% Fe beträgt dieser beispielsweise HB + 16 und bei 0,001 Gew.% C HB + 8. Der Einfluß von Sauerstoff und Eisen¹⁵⁾ auf die Brinellhärte ist in Abb. 4 dargestellt. Bei einem konstanten Fe-Gehalt von 0,10 Gew.% nimmt die Härte nämlich mit zunehmendem Sauerstoffgehalt stärker zu als bei konstantem Sauerstoffgehalt (0,069 Gew.%) und zunehmendem Fe-Gehalt. Nach statistischen Untersuchungen kann die Brinell- mit der Vickershärte wie folgt in Beziehung gebracht werden¹⁶⁾,

$$(b) \quad \text{HB} = 0,0381 \chi_1 + 0,0171 \chi_3 + 89,746$$

$$T_{\text{HB}} = 7,310 \text{ (Streuband)}$$

$$\text{HB} = \text{HV} - 20,$$

wobei χ_1 der Sauerstoffgehalt (in ppm) und χ_3 der Eisengehalt (in ppm) ist.

Für einen Eisengehalt von 500 ppm gilt:

$$(c) \quad HB = 0,0381 x_1 + 98,296$$

Diese statistischen Untersuchungen sind zwischen 0,08 und 0,18 Gew.% Sauerstoff abgesichert. Unter 0,08 und über 0,18 Gew.% Sauerstoff erhält man zu niedrige bzw. zu hohe Härtewerte. Andere Beziehungen für den Zusammenhang zwischen der Härte und dem Gehalt an Beimengungen wurden entsprechend den Formeln

$$(d) \quad HB = 45\sqrt{\%C} + 158\sqrt{\%O} + 196\sqrt{\%N} + 20\sqrt{\%Fe} + 57 \quad 19)$$

$$(d') \quad HB = 411 O\% + 128 Fe\% + 675 N\% + 380 C\% + 65,6 \quad 74)$$

ermittelt. In dieser Gleichung sind im Gegensatz zu der Gleichung (b) Kohlenstoff und Stickstoff berücksichtigt. Die Ergebnisse zeigen einen größeren Einfluß des Sauerstoffgehaltes auf die Härte als der des Eisengehaltes. Die für diese Arbeit interessierenden Fe-Gehalte von < 0,066 Gew.% Fe sind noch nicht untersucht worden.

2.4 Rekristallisation und Kornwachstum

Die Rekristallisation und damit die Korngröße eines metallischen Werkstoffes sind nicht nur für die physikalischen und mechanischen Eigenschaften, sondern auch für die Technologie der Metalle wichtig. Die Rekristallisationstemperatur von Titan liegt zwischen 400 °C und 650 °C. So zeigt z. B. Jodidtitan nach einer Verformung von etwa 90 % nach 1000 Minuten bei 400 °C und nach einigen Minuten bei 500 °C den Rekristallisationsbeginn³⁾. Die Rekristallisationstemperatur kann nach der empirischen Gleichung¹⁹⁾

$$T_R = 0,4 T_S \quad (T_S: \text{Schmelztemperatur in K})$$

bestimmt werden. Man kommt dann auf eine Rekristallisationstemperatur von ca. 500 °C.

Zahlreiche Versuche beschäftigen sich mit der Einstellung einer bestimmten Korngröße in Abhängigkeit von Glüh-temperatur, Umformgrad und Glühzeit²⁰⁾²¹⁾²⁸⁾. Die Re-kristallisation des Titans erfolgt wie bei anderen Metal-len durch einen Keimbildungs- und Wachstumsprozeß. Wenn der Kaltumformgrad größer als 60 % und die Glühtempera-tur höher als 550 °C ist, wird eine Rekristallisations-textur der {1103}-Ebene in Richtung {1120} beobachtet²¹⁾.

Aus verschiedenen Untersuchungen, vor allem an Jodid-titan, ist bekannt, daß die Rekristallisation des Titans durch Eisen gehemmt und durch Sauerstoff beschleunigt wird. Stickstoff und Kohlenstoff haben dagegen keinen Einfluß²²⁾²³⁾²⁴⁾. Wie bei anderen Metallen besteht auch bei Titan die Möglichkeit, das Kornwachstum durch Be-hinderung der Korngrenzenwanderung mittels Ausscheidungen oder zweiter Phasen usw. zu bremsen. Eingehende Unter-suchungen haben z. B. diese Wirkung bei Gehalten an Ag, Hf, Cr, Sn und Fe erwiesen²²⁾²³⁾. Das Kornwachstum der verschiedenen Sorten des Titans technischer Reinheit wird vor allem durch den Fe-Gehalt bestimmt.

Das Eisen stabilisiert die β -Phase, so daß bei Ge-halten von $> 0,066$ Gew.% Fe diese Phase anwesend ist und das β -Kornwachstum ebenso wie das ausgeschiedene TiFe hemmt. Da die maximale Löslichkeit für Fe in Ti bei 790 °C bei 0,066 Gew.% Fe beträgt und die bei höheren Ge-halten vorhandene β -Phase mit der α -Phase im Gleichge-wicht steht (Abb. 3a), vermindern die β -Ausscheidungen bei Fe-Gehalten von $\geq 0,066$ Gew.% das Kornwachstum. Des-halb kann bei einem Fe-Gehalt z. B. von 0,08 % ein fein-körniges Gefüge leicht erhalten werden, wenn Verformung und Glühung im $(\alpha+\beta)$ -Gebiet bei 700 °C stattfinden, wäh-rend bei einem Fe-Gehalt von weniger als 0,066 % das α -Korn ungehindert bei einer entsprechenden Glühung wachsen kann. Da die Diffusionsgeschwindigkeit des Eisens im hexagonalen Gitter des α -Titan-Mischkristalles sehr gering

ist, geht die eutektoide Umwandlung der β -Phase in dem α -Mischkristall und in die intermetallische Verbindung TiFe sehr langsam vor sich. Die β -Phase bleibt deshalb auch nach längeren Glühzeiten unterhalb der eutektoiden Temperatur von 590 °C noch erhalten. Das Wachstum der α -Körner folgt der allgemeinen empirischen Beziehung

$$(e) \quad D \leq kt^n \quad (n = 1/2).$$

Darin ist k ein Temperaturparameter, t ein Zeitparameter, D der mittlere Korndurchmesser und n eine Konstante, der sogenannte Kornwachstumsexponent. Der n -Wert hängt stark von der Reinheit des jeweiligen Metalls ab. Diese Abhängigkeit des Wertes n von der Reinheit wurde bereits bei früheren Untersuchungen gezeigt und die Unabhängigkeit von n bei verschiedenen Temperaturen für einen bestimmten Werkstoff bestimmt²⁵⁾²⁶⁾. Da n eine Konstante ist, kann das Arrhenius-Gesetz, mit dessen Hilfe die Aktivierungsenergie des Kornwachstums bestimmt werden kann, benutzt werden.

$$(f) \quad k = k_0 e^{-Q/RT}$$

Darin ist k_0 eine temperaturunabhängige Konstante, Q die Aktivierungsenergie des Kornwachstums, T die Temperatur und K und R die Gas-Konstante. Die Beziehungen (e) und (f) führen zur Gleichung

$$(g) \quad D = k_0 e^{-Q/RT} t^n$$

Die logarithmische Auftragung der reziproken Rekristallisationstemperatur in Abhängigkeit von der Zeit ergibt nach dieser Gleichung die Aktivierungsenergie. Es wurden zwei verschiedene Werte der Aktivierungsenergie gefunden, nämlich oberhalb 500 °C ca. 73 kcal/mol, unterhalb 500 °C ca. 48 kcal/mol²⁵⁾.

2.5 Mechanische Eigenschaften

Nach DIN 50145 wird die natürliche Streckgrenze als die Spannung definiert, "bei der das Kraft-Verlängerungs-Diagramm eine Unstetigkeit unter Auftreten einer merklichen bleibenden Dehnung zeigt". Entgegen der älteren Norm 1602 liegt danach eine ausgeprägte Streckgrenze auch schon dann vor, wenn die Spannung noch steigt und nur eine Unstetigkeit, z. B. ein Knick, auftritt. Die beiden Normen sind zur Zeit gültig.

Tritt bei einer Probe zu Beginn der plastischen Formänderung eine Spannungsverminderung, d. h. ein Spannungsmaximum in der Spannungs-Dehnungskurve, auf, so wird nach DIN 50145 die Spannung, die dem ersten Knick entspricht, als obere Streckgrenze definiert. Die untere Streckgrenze ist als die Spannung, die sich "nach Überschreitung der oberen Streckgrenze unter Ausbildung merkbarer bleibender Dehnung einstellt", definiert. Die Ausprägung der Streckgrenze reicht von einem kaum merklichen Knick über ein Plateau oder ein kleines Maximum bis hin zu einer hohen Spannungsspitze mit anschließender Dehnung bei niedrigerer, annähernd gleicher Spannung über mehrere Prozent Dehnung. Die Voraussetzung für das Auftreten eines ausgeprägten Fließbereiches ist immer eine Inhomogenität des strukturellen Aufbaues³³⁾.

Die erste Deutung in dieser Richtung stammt von Cottrell²⁸⁾. Nach seiner Theorie besteht eine elastische Wechselwirkung zwischen Versetzungen und eingelagerten Fremdatomen. Atome, deren Durchmesser von dem des Wirtgitters abweichen, wandern in die Nachbarschaft der Versetzungen, so daß eine einphasige Entmischung entsteht. Dadurch werden die Versetzungen verankert, und es bedarf einer erhöhten Spannung, um sie von den Fremdatomen loszureißen.

Ein ausgeprägter Fließbereich ist weiterhin dann zu erwarten, wenn Nahordnung vorliegt²⁹⁾. Geordnete Bereiche

und Stapelfehler hemmen die Wanderung der Versetzungslinien auf ihren Gleitebenen, da sie im Gitter Spannungszustände erzeugen. Der Ordnungszustand nimmt mit wachsender Konzentration der Legierungselemente zu.

Eine weitere Theorie³⁰⁾³¹⁾ hat als eine Wechselwirkung zwischen Versetzungen und eingelagerten Atomen deren Anordnung auf bevorzugten Gitterplätzen im Spannungsfeld der Versetzungen angegeben, wenn durch die aufgebrachte Spannung dieser Ordnungsgrad in der Fremdatomverteilung um eine Versetzung herum erzeugt wird.

Eine ausgeprägte Streckgrenze des Titans hängt in starkem Maße von der Glühbehandlung sowie Abkühlung und damit von Gefüge und Korndurchmesser ab. Die Ausbildung einer ausgeprägten Streckgrenze nimmt mit zunehmender Korngröße ab³²⁾. Bei feinem Korn ist die Streckgrenze wegen der größeren Anzahl an Versetzungen gut ausgeprägt.

Zwei Gruppen von Legierungen zeigen einen Streckgrenzeffekt. Einerseits kann bereits durch kleinste Mengen interstitieller Fremdelemente eine Streckgrenze hervorgerufen werden. Bei Eisen tritt z. B. eine Streckgrenzenbildung bereits mit 0,0001 Gew.% Kohlenstoff oder Stickstoff auf. Andererseits kann eine Streckgrenze auch durch wesentlich höhere Gehalte an Substitutionselementen hervorgerufen werden. Dies ist z. B. bei Kupferbasislegierungen mit Gehalten an Zink der Fall³³⁾.

Bereits die ersten Arbeiten auf dem Gebiet des Titans befassen sich mit dem Einfluß von Stickstoff, Sauerstoff und Kohlenstoff auf die mechanischen Eigenschaften¹⁶⁾¹⁷⁾¹⁸⁾. Von den interstitiellen Elementen steigern Stickstoff und Sauerstoff die Festigkeit und Streckgrenze und vermindern die Bruchdehnung und -einschnürung. Gegenüber Sauerstoff und Stickstoff beeinflußt Kohlenstoff wegen seiner geringen Löslichkeit die mechanischen Eigenschaften nur wenig. Eine ausgeprägte Streckgrenze wird bei einer α -Korngröße von $\geq 50 \mu\text{m}$ nicht mehr gefunden. Außerdem wird

die Streckgrenze durch die Anwesenheit von mehr als 10 % β_u im rekristallisierten Gefüge verhindert²⁴⁾.

Der Effekt der Korngröße ergibt sich aus der mit zunehmender Korngröße verminderten Versetzungsdichte während der Dehnung in der Probe³⁴⁾. Die Versetzungsdichte ist bei geringer Korngröße immer höher als bei hoher Korngröße²⁷⁾. Mit zunehmender Spannung, z. B. bei mehr als ca. 1 % Dehnung, nimmt die Versetzungsdichte stark zu und die Versetzungen werden in den Körnern überall gleichförmiger angeordnet³⁴⁾. Die Versetzungsdichte ist demnach eine Funktion der Spannung, Korngröße, Temperatur und Reinheit des Werkstoffes.

In einer früheren Untersuchung wurde gezeigt, daß der Effekt der Korngröße auf den Fließbereich von α -Titan indirekt ist, da Proben mit verschiedener Korngröße und mit derselben Versetzungsdichte zu einer gleichen Fließspannung führen³⁴⁾.

Die Versetzungsbewegung wird erschwert, wenn der Sauerstoffgehalt zunimmt. Die Sauerstoff-Atome blockieren die Versetzungen im Titan, so daß Gleitsysteme, die eine höhere Spannung zum Abgleiten erfordern, auftreten müssen. Für die Wechselwirkung von Versetzungen und Sauerstoff in Titan wurde eine relativ geringe Bindungsenergie von 0,015 eV errechnet³⁵⁾³⁶⁾ (Kohlenstoff in Eisen 0,05 eV). Der Einfluß der Korngröße und von Sauerstoff auf die Ausbildung der Streckgrenze bei Raumtemperatur wurde bereits untersucht³⁷⁾.

Im Bereich von 480 bis 870 °C rekristallisiertem Jodid-titan mit einer Korngröße von <50 μm wurde nach hoher vorausgegangener Kaltverformung (75 %) keine Streckgrenze gefunden. Alle Proben aus Jodid-titan mit Sauerstoffgehalten von 0,01 bis 0,03 Gew.% ergaben keine Streckgrenze²⁴⁾. Zusätze von 0,02 Gew.% C, 0,05 und 0,10 Gew.% N sowie 0,05 Gew.% Fe und 0,05 Gew.% Fe plus 0,05 Gew.% O zu Jodid-titan ergaben ebenfalls keine Streckgrenze.

Eine ausreichende Erklärung des Streckgrenzeneffektes durch den Sauerstoffgehalt selbst scheint demnach nicht möglich zu sein.

Der Einfluß kleiner Gehalte an Substitutionselementen auf die mechanischen Eigenschaften von Titan wurde in Form von Eisenzusätzen (zwischen 0,05 und 0,5 Gew.%) untersucht¹⁸⁾. Eisen ergab nur eine geringe Festigkeitssteigerung. Bei den Legierungen TiFe 0,05 und TiFe 0,1 wurde z. B. kein Unterschied in den mechanischen Eigenschaften gefunden¹⁸⁾. Bei anderem Untersuchen der mechanischen Eigenschaften im Zugversuch wurde gezeigt, daß Sauerstoff (0,35 Gew.%) und Eisen (0,2 Gew.%) die Zugfestigkeit und die Dehngrenze von Titan technischer Reinheit erhöhen. So ergeben z. B. 0,05 Gew.% Fe und 0,04 Gew.% O eine Zugfestigkeit von 360 N/mm^2 , 0,15 Gew.% Fe und 0,04 Gew.% O eine Zugfestigkeit von 420 N/mm^2 .

2.6 Reckalterung von Titan

Dieses Phänomen kann durch einen unterbrochenen Zugversuch charakterisiert werden. Nachdem der Werkstoff eine bestimmte Verformung, die über die Lüdersdehnung hinausgeht, ertragen hat, wird die Kraft angehalten. Sie wird dann während einer bestimmten Zeit bei Prüftemperatur konstant gehalten. Nach dieser Zeit wird die Probe wieder beansprucht, und die Spannungs-Dehnungskurve zeigt eine Änderung infolge von Alterungsprozessen, deren Intensität eine Funktion der Temperatur, der plastischen Verformung und der Alterungszeit ist.

Die Reckalterung, die besonders bei den Legierungen mit kubisch raumzentriertem Gitter, z. B. Fe-C-Legierungen, auftritt, wird im allgemeinen mit der Wechselwirkung zwischen Versetzungen und interstitiellen Fremdatomen erklärt. Diese Reckalterung zeigt bei Titan sowie bei Zirkonium im Temperaturbereich von ca. 300°C ein Maximum. Eine Zunahme des Gehaltes von Beimengungen kann die

Temperatur des Maximums nach niedrigeren Temperaturen hin verschieben³⁸⁾³⁹⁾⁴⁰⁾.

Zirkonium zeigt diese Reckalterung stärker bei ca. 290 °C. Die notwendige Konzentration an Sauerstoff, um diesen Effekt zu bewirken, wurde mit ca. 30×10^{-6} ($\approx 0,003$ Gew.-% O) bestimmt⁴²⁾. Es wurde begründet, daß die Reckalterung durch den Sauerstoff bewirkt wird^{38,42)43)}.

Neuere Untersuchungen lassen vermuten, daß der Sauerstoff nicht allein der Grund für diesen Effekt sein kann⁴⁴⁾⁴⁵⁾. Die Bildung von Paaren zwischen interstitiell gelösten und substitutionierten Atomen und/oder von Paaren zwischen interstitiell und interstitiell gelösten Atomen könnte eine bessere Erklärung sein, um die Reckalterung des Zirkoniums sowie des Titans zu verstehen.

Nach der Fremdatomwolken-Theorie müßte auch die Kinetik der Bewegung der interstitiellen Atome in Richtung der Versetzungen eine Zunahme der Amplitude $\Delta\sigma/\sigma$ der Reckalterung als lineare Funktion von $t^{2/3}$ ergeben. Diese Voraussetzung scheint richtig für die Legierungen Fe-C zu sein, nicht jedoch für Zirkonium, da bei 220 °C und 254 °C kein linearer Zusammenhang zwischen $\Delta\sigma/\sigma$ und $t^{2/3}$ gefunden wurde⁴¹⁾.

Die Spannungs-Dehnungskurve bei RT von Titan technischer Reinheit (Vorbehandlung 800 °C/2 h/Ofenabkühlung) zeigt, nach einem Kriechversuch von 100 Stunden bei 300 °C unter einer Belastung von $132,3 \text{ N/mm}^2$, einen Reckalterungseffekt, der durch einen Ausscheidungsprozeß während der plastischen Verformung erklärt wurde⁵⁵⁾.

2.7 Kriechen

Die Norm DIN 50119 gibt unter der Überschrift "Standversuch" eine pauschale Definition: "Kriechen ist das plastische Weiterverformen bei ruhender Beanspruchung. Je nach Beanspruchungsart wird das Kriechen als bleibende

Dehnung, Stauchung usw. nach einer bestimmten Beanspruchungszeit gemessen". Es fehlt eine genaue Angabe über die Temperatur.

In der DIN 50118 wird schematisch eine unter diesen Bedingungen gewonnene Zeitdehnlinie dargestellt. Diese wird in drei Abschnitte unterteilt, einen, in dem die Kriechgeschwindigkeit abnimmt, einen, in dem die Kriechgeschwindigkeit nahezu konstant bleibt und den dritten, in dem die Kriechgeschwindigkeit zunimmt, bevor es zum Bruch der Probe kommt. Die nach Abzug der elastischen Dehnung ϵ_e gewonnene Verlängerung der Probe wird als bleibende Dehnung ϵ_b bezeichnet. Wenn die plötzliche Dehnung während der Belastung nicht berücksichtigt wird, kann man viele Kriechkurven durch die Gleichung

$$(h) \quad \frac{d\epsilon}{dt} = \epsilon' = a t^{-n}$$

ϵ' = Dehnungsgeschwindigkeit
 t = Zeit
 a, n = Konstanten

beschreiben⁴⁶⁾. Im allgemeinen nimmt n mit der Zunahme der Spannung und der Temperatur zu.

Der erste Abschnitt der Zeitdehnlinie wird als Übergangskriechen oder primäres Kriechen bezeichnet. In einigen Fällen läßt sich das Übergangskriechen nach der Funktion

$$\epsilon = \alpha \log t + c$$

$n = 1$ in (h)

ϵ = Dehnung
 t = Zeit
 c = Konstanten

darstellen. Dies gilt besonders bei tiefen Prüftemperaturen und kleinen Spannungen ($0 \leq T \leq 0,25 T_f$).

Bei höheren Temperaturen und Spannungen folgt die Kriechdehnung der Funktion

$$\epsilon = \beta t^m + c \quad 0 < n < 1 \text{ in Gleichung}$$

mit $\beta = \frac{a}{m}$ et $m = (1-n)$.

Im allgemeinen nimmt β wie eine Exponentialfunktion mit der Temperatur und der Spannung zu. Der m -Wert erhöht sich mit einer abnehmenden Spannung und mit einer Zunahme der Temperatur. Obwohl zwischen 0,2 und 1 variierende m -Werte gefunden wurden, hat m oft den Wert $1/3$ ⁴⁵⁾.

Der zweite Abschnitt der Zeitdehnlinie ist als stationäres oder sekundäres Kriechen bekannt. Die Kriechkurve verläuft nach der Gleichung

$$\epsilon = kt + c \quad \text{wenn } n = 0 \quad \text{in der Gleichung (h).}$$

ϵ = Dehnung
 k = Konstante
 t = Zeit

Die k -Konstante steigt wie eine Exponentialfunktion mit der Spannung und der Temperatur.

Die dritte Stufe, in der die Dehngeschwindigkeit wieder zunimmt, wird als tertiäres Kriechen bezeichnet. Es tritt bei höheren Beanspruchungen und Temperaturen und nach längeren Beanspruchungszeiten auf.

Tatsächlich muß es bei einem Kriechversuch aber nicht immer zum Bruch der Probe kommen, wie es in der Norm DIN 50118 angedeutet ist, bei kleinen Spannungen kommt der Vorgang gar nicht über das Stadium des Übergangskriechens hinaus, er wird immer weiter verzögert, bis das Kriechen zum Stillstand kommt.

Die Gesamtdehnung kann man als Funktion der Einzeldehnung darstellen:

$$\epsilon_{\text{ges}} = \epsilon_{e1} + \epsilon_I(t) + \epsilon_{II}(t) + \epsilon_{III}(t)$$

Wenn die Gleichung (h) genug ist, um die Form der experimentellen Kriechkurven $\epsilon = f(t)$ mathematisch zu beschreiben, ist sie nicht bedeutsam für die metallurgischen und

physikalischen Phänomene, die während der Kriechverformung stattfinden können.

Eine weitere Gleichung wurde beschrieben, in welcher die thermische Aktivierung QA eingeht, und es folgt daraus, daß die Temperatur deshalb mit dem folgenden Ausdruck

$$\exp \left(-\frac{QA}{RT} \right)$$

beschrieben werden kann.

Wenn man ϵ' - Logarithmus Maßstab - gegenüber $1/T$ darstellt, kann oft eine gerade Kurve in einem bestimmten Temperaturbereich erfolgen. Es folgt daraus

$$\epsilon' = \epsilon'_0 \exp \left(-\frac{QA}{RT} \right),$$

wobei ϵ' unabhängig von der Temperatur T, jedoch abhängig von der Spannung σ und der Struktur wäre.

Bei Titan technischer Reinheit beeinflußt die α -Phase, die durch Einlagerungsatome verfestigt ist, das Kriechen, während bei den $(\alpha+\beta)$ -Titanlegierungen und den β -Titanlegierungen die β -Anteile einen maßgeblichen Einfluß ausüben können.

Die Kriechfestigkeit des Titans bei Raumtemperatur ist sehr niedrig, obwohl der Werkstoff einen hohen Schmelzpunkt (1660°C) und auch eine hohe Rekristallisationstemperatur (ca. 550°C) hat⁴⁷⁾.

Um in absehbarer Zeit einen Überblick über das Kriechverhalten zu bekommen, betrug die Dauer der meisten Kriechversuche nur bis zu 1000 Stunden. In der Temperaturabhängigkeit des Kriechverhaltens zeigen sich verschiedene Abschnitte.

Zwischen 25°C und 150°C lassen die bei niedrigen Spannungen aufgenommenen Kriechkurven drei Bereiche erkennen, die besonders ausgeprägt sind. Im ersten Bereich tritt nur geringes Kriechen auf, hieran schließt sich ein Bereich, in dem starkes Kriechen beobachtet wird, an und schließlich klingt im dritten Bereich das Kriechen wieder ab.

Im zweiten Bereich zeigt sich ein Maximum der Kriechgeschwindigkeit, das bei konstanter Prüftemperatur mit steigender Spannung zu kürzerer Zeit verschoben wird⁴⁸⁾⁴⁹⁾. Bei Raumtemperatur kann schon bei Spannungen von weniger als 50 % der Streckgrenze, insbesondere bei Titan hoher Reinheit, Kriechen auftreten⁴⁷⁾. Um die Kriechdehnung so weit zu reduzieren, daß sie bei RT vernachlässigbar wird, muß die Spannung bis auf etwa 45 % der Bruchspannung gesenkt werden⁵⁰⁾, da z. B. bei Titan technischer Reinheit mit einer Zugfestigkeit von 390 N/mm^2 die $0,1/1000 \text{ h}$ -Dehngrenze bei etwa 50 % der Zugfestigkeit erreicht wird⁶⁹⁾.

Bei Raumtemperatur zeigt das Kriechverhalten die zu erwartende Abhängigkeit von der Korngröße. Eine feinkörnige Probe mit $15 \mu\text{m}$ Korngröße und einer Zugfestigkeit von 390 N/mm^2 verformt sich unter derselben Spannung weniger als die grobkörnige Probe mit $60 \mu\text{m}$ Korngröße und einer Zugfestigkeit von 340 N/mm^2 . Bei z. B. der niedrigen Spannung von 185 N/mm^2 wird bei den feinkörnigen Proben keine bleibende Verformung nach 1000 Stunden beobachtet, während die grobkörnigen Proben eine Dehnung von 0,9 % aufweisen (für Probe aus 0,5 mm Blech)⁵¹⁾.

Der Betrag der Dehnung, der im zweiten Bereich der Kriechkurve erreicht wird, nimmt mit steigendem Sauerstoffgehalt zu, ebenso ist der Anstieg der Dehnung in diesem Bereich bei höheren Sauerstoffgehalten steiler als bei niedrigen Sauerstoffgehalten. Es wird auch gezeigt, daß der Sauerstoff einen ungünstigen Einfluß auf die Kriechfestigkeit bei erhöhter Temperatur ausübt.

Zum Beispiel führt der Kriechversuch bei 150°C nach 1000 Stunden von einem gezogenen unlegierten Titan (O_2 : 0,34 Gew.% und Fe: 0,03 Gew.%) mit einer Zugfestigkeit $R_m^{\text{RT}} = 600 \text{ N/mm}^2$ zu einer bleibenden Dehnung von 1,3 % (25 % von R_m^{RT}). Mit 25 % von R_m^{RT} ($R_m^{\text{RT}} = 430 \text{ N/mm}^2$) weist der Kriechversuch bei 150°C von einem geschmiedeten unlegierten Titan (O_2 : 0,14 Gew.% und Fe: 0,06 Gew.%) nur

eine bleibende Dehnung von 0,2 % auf. Bei den Proben mit dem höheren Sauerstoffgehalt wird bei 150 °C zusätzlich eine sprunghafte Zunahme der Dehnung, die mit abnehmender Spannung ($< 250 \text{ N/mm}^2$) zu längeren Zeiten verschoben wird, beobachtet⁴⁸⁾. Die Anomalie des Kriechverhaltens in dem zweiten Bereich kann auf die Wechselwirkung von Sauerstoff und Versetzungen zurückgeführt werden. Der Sauerstoff würde sich ähnlich wie Kohlenstoff im Eisen verhalten.

Aus dem Wert der Aktivierungsenergie in dem Temperaturbereich zwischen -78 °C und +148 °C kann man annehmen, daß die Bewegung der Versetzungen und die Diffusion der Einlagerungsatome und deren Wechselwirkung mit den Versetzungen eine wichtige Ursache dieser Kriechvorgänge ist⁵²⁾.

Das Kriechverhalten zwischen 250 °C und ca. 350 °C wird charakterisiert durch eine verhältnismäßig hohe Anfangsdehnung, die mit steigender Spannung zunimmt, und einen daran anschließenden Bereich mit sehr geringer Kriechgeschwindigkeit. Das Kriechverhalten ist unabhängig von der Zeit und in erster Linie abhängig von der Anfangsdehnung beim Beginn der Beanspruchung. Über einen längeren Zeitraum wird dann keine Zunahme der plastischen Verformung gemessen.

Bei Temperaturen oberhalb etwa 350 °C wird wieder ein zeitabhängiges Kriechverhalten beobachtet.

Der Betrag der maximalen Kriechgeschwindigkeit (ϵ'_{max}) und der Zeit, nach der das Maximum auftritt (t_{max}), hängt von der Temperatur und von der an den Proben angelegten Zugspannung ab⁵⁵⁾. Die Kurven der Dehnungsgeschwindigkeit als Funktion der Zeit zeigen fast alle bis 200 Stunden, wenn auch nur leicht ausgeprägt, eine Tendenz nach $\epsilon' = 0$. Keine der Geschwindigkeitskurven weist eine Krümmung in Richtung $\epsilon' = \text{konstant}$ auf⁵³⁾. Die Kriechdehnung in Abhängigkeit von der Kriechtemperatur bei Jodititan mit den geringen Anteilen von 0,0025 Gew.% O, 0,003 Gew.% N, 0,001 Gew.% C, 0,0025 Gew.% Fe und 0,0006 Gew.% V zeigte

unter derselben Beanspruchung von $32,5 \text{ N/mm}^2$ bei 250°C ein Minimum in der plastischen Verformung nach 100 Stunden. Dieses Minimum ist stärker ausgeprägt, wenn die Anfangsdehnung, die sich bis zu einer Zeit von 15 Minuten einstellt, abgezogen wird (Abb. 5a). Bei Titan technischer Reinheit mit 0,094 Gew.% O und 0,04 Gew.% Fe wird ein ähnliches Verhalten bei entsprechend höherer Spannung (132 N/mm^2) beobachtet. Das Minimum ist jedoch auf etwa 300°C verschoben⁵⁴⁾⁵⁵⁾ (Abb. 5b). Es wird angenommen, daß in den Bereichen zwischen 120 und 250°C bei Jodidtitan und 150°C bis 300°C bei Titan technischer Reinheit eine Blockierung der Gleitung durch blockierte Versetzungen einsetzt, die mit der Temperatur zunimmt. Bei höherer Temperatur reißen sich Versetzungen dann wieder von dieser Potentialschwelle los und der Kriechvorgang wird wieder verstärkt. Das gefundene Minimum des Kriechverhaltens bildet sich in einem Temperaturbereich, der dem der Reckalterung entspricht. Die Temperatur der Reckalterung liegt bei 300°C für das Jodidtitan nach einer Alterungszeit von 5 Minuten. Die Blockierung des Kriechens von Titan wird somit durch eine Reckalterung verursacht⁷¹⁾. Aus diesem Grund spielen die Beimengungen interstitieller Elemente, wie Sauerstoff und/oder substitutionierter Elemente, wie z. B. Eisen, eine große Rolle.

Es ist möglich, daß diese Blockierung durch Bildung eines geordneten Paares von Atomen stattfindet. Jedoch ist es noch nicht klar, ob dieses Paar ein interstitielles O-O oder ein durch ein interstitiell mit einem substitutionierten Atom O-Fe-O gebildetes Triplet ist. Es hat sich auch herausgestellt, daß je größer die Menge der ausgeschiedenen intermetallischen Verbindung TiFe im Titan ist, um so höhere Dehnungswerte des Kriechens werden erreicht. Nach einer Glühung bei $800^\circ\text{C}/2 \text{ h}$ von Titan technischer Reinheit (0,094 Gew.% O und 0,04 Gew.% Fe und 0,024 Gew.% N) und anschließender Abkühlung im Ofen (2°C/h^{-1}) wurde eine Dehnung von 6 % nach 100 Stunden

bei einer Kriechtemperatur von 224 °C beobachtet. Im Gegensatz dazu führt eine rasche Abkühlung (z. B. in Wasser) zu einer bleibenden Dehnung von 1,7 % bei derselben Kriechtemperatur⁷¹⁾.

Es folgt daraus, daß eine durch langsames Abkühlen erfolgte Strukturentmischung den Kriechvorgang bei 224 °C verlangsamt.

3. Versuchswerkstoffe, Probenherstellung und Untersuchungsmethoden

3.1 Der Werkstoff: Elektrolyttitan und Titan technischer Reinheit

Als Ausgangswerkstoffe dienten folgende:

a) Elektrolyttitan sehr hoher Reinheit (von Howmet Turbine Components). Die chemische Zusammensetzung ist in der Tabelle 1 angegeben. Der Eisengehalt (wie im Kap. 4 beschrieben) betrug $0,008 \pm 0,002$ % Fe.

b) Werkstoff 1: Titan technischer Reinheit der Sorte 3.7025 (DIN 17862), Rundstangenform (mit $\varnothing$ 20 mm, 200 mm Länge) der Firma Krupp (RT 12, Lieferung 23. 06. 1969). Das Ausgangsgefüge ist in Abb. 18 wiedergegeben.

Vorbehandlung: 600 °C/100 h/Wasser (Probe eingequarzt).

c) Werkstoff 2: wie Titan 1, Vorbehandlung jedoch 700 °C/14 h/Wasser (Probe eingequarzt). Der Eisengehalt wurde nach der unten beschriebenen Methode bestimmt und betrug $0,025 \pm 0,002$ % Fe bei Titan 1 sowie bei Titan 2.

d) Werkstoff 3: Titan technischer Reinheit der Sorte 3.7025 (DIN 17862), Rundstangenform ($\varnothing$ 30 mm). Lieferung Firma Krupp (RT 12, vom 04. 03. 1979). Das Ausgangsgefüge ist in Abb. 19 zu sehen. Der Eisengehalt betrug $0,040 \pm 0,004$ % Fe.

Die Tabelle 5 gibt einen Überblick über die untersuchten Proben aus Titan technischer Reinheit.

3.2 Schmelzverfahren zur Herstellung von Legierungszusätzen aus Elektrolyttitan

Alle untersuchten Legierungen wurden am Lehrstuhl Werkstoffwissenschaft (Metalle) erschmolzen und geprüft.

Durch ein Umschmelzen im Elektronenstrahl-ofen (unter einem Vakuum von 10^{-5} Torr wurde der Wasserstoffgehalt des Elektrolyttitans, das im Lichtbogenofen vorgeschmolzen worden war, gesenkt. Die Partikelgröße des Elektrolyttitans betrug ungefähr $\varnothing$ 5 mm. Diese Teilchen zeigten Unterschiede im Eisengehalt zwischen 0,006 und 0,01 Gew.% Fe (Kap. 4.3). Die Analyse des Elektrolyttitans wie des zulegierten Eisens ist in der Tab. 3 aufgeführt.

Die Schmelzbarren aus Elektrolyttitan mit einem Gewicht von ca. 120 g, die im Elektronenstrahl-ofen zweimal in einer Richtung geschmolzen worden waren, wurden in drei Stücke von jeweils ca. 40 g geteilt. Aus diesen Teilen wurden drei runde Reguli mit dem notwendigen Zusatz einer Vorlegierung TiFeI oder mit Elektrolyteisen (Tab. 1) im Lichtbogenofen in einer wassergekühlten Kupferkokille unter einem Argondruck von 550 bis 750 Torr und mit einer Stromstärke von 300 - 500 A erschmolzen. Um zu vermeiden, daß beim Schmelzen der Vorlegierung die geringe Eisenmenge durch die Blaswirkung des Lichtbogens von der Schmelzstelle entfernt wurde, wurde das Eisen vor dem Schmelzen unter das Titan gelegt. Ebenso wurde beim Schmelzen der Legierung mit der Vorlegierung verfahren.

Aus jeweils drei Reguli wurden 120 g schwere zigarrenförmige Schmelzbarren (von 0,01 bis 0,13 Gew.% Fe, 120 mm lang, $\varnothing$ 17 mm) im Lichtbogenofen in einer entsprechenden Kupferkokille umgeschmolzen. Die Schmelzknöpfe und Schmelzbarren wurden im Lichtbogenofen unter Argonatmosphäre abgekühlt.

Eine Gegenüberstellung der Ein- und Auswaage (vor und nach dem Schmelzen) war eine erste Kontrolle, um festzustellen, ob beim Einlegieren des Eisens oder der Vorlegierung Schmelzverluste aufgetreten waren. Die Schmelzverluste lagen unter 0,1 %. Eine Analyse an verschiedenen Stellen der Proben (Kap. 4) diente dazu, die Verteilung des Eisens innerhalb der Schmelzbarren zu prüfen.

3.3. Umformen in Wärme und bei Raumtemperatur

Die Schmelzbarren von den Legierungen aus Elektrolyttitan mit etwa 80 mm Länge und 15 bis 20 mm Durchmesser mit und ohne Eisenzusatz wurden bei 700 °C um 66 % im Kaliber auf $\varnothing$ 10,2 mm durch 7 Stiche umgeformt. Bei 700 °C bzw. 600 °C erfolgte die Umformung oberhalb der eutektoiden Temperatur. Die Walzrichtung war in Richtung vom Schmelzbeginn zum Schmelzende der Barren. Die Schmelzbarren wurden in 20 Minuten auf Walztemperatur gebracht. Nach dem Walzen wurden die Proben 10 Minuten bei Umformtemperatur nachgeglüht und anschließend an Luft abgekühlt. Da auf der Oberfläche des Schmelzbarrens vorhandene Fehler, wie z. B. Kerben, Riefen und Risse beim Umformvorgang vergrößert würden, mußten sie vorher durch Schleifen entfernt werden. Die Walzbarren wurden anschließend bis zu einem Durchmesser von 6,2 mm (63 % Verformung) bei Raumtemperatur rundgehämmert.

Die angelieferten Stangen (Lieferung 23. 06. 1969) aus Werkstoff 1 und Werkstoff 2 wurden nach der Homogenisierungstemperatur (600 °C/100 h/Wasser für Werkstoff 1 und 700 °C/14 h/Wasser für Werkstoff 2) bei Raumtemperatur auf $\varnothing$ 10,5 mm rundgehämmert (Umformgrad 72 %) und anschließend geglüht, um ein feines und homogenes Gefüge zu erreichen.

Die Umformungsart von Werkstoff 3 (Lieferung 04. 03. 1979) ist die gleiche wie für die Schmelzbarren aus Elektrolyttitan. Die angelieferte Stange ($\varnothing$ 30 mm) wurde bei 700 °C durch mehrere Stiche auf 17 mm kalibergewalzt (Umformgrad etwa 66 %) und bei Raumtemperatur auf $\varnothing$ 10,5 mm rundgehämmert (Umformgrad etwa 63 %) (Tabelle 5).

3.4 Metalllographische Untersuchung und Hartemessung

Bei Titan technischer Reinheit und Elektrolyttitan hat sich als Polierverfahren das elektrolytische Polieren bewährt. Als Elektrolyt zum elektrolytischen Polieren von

den verschiedenen Titan-Eisenlegierungen diente eine Lösung mit der Zusammensetzung 450 ml Eisessig und 30 ml Perchlorsäure. Zur Entwicklung des Mikrogefüges werden zwei verschiedene Ätzmittel benutzt. Zur Korngrößenbestimmung erbrachte eine wäßrige Lösung von 60 % KOH (40 %ig) und 8 % H_2O_2 ein gut auswertbares kontrastreiches Gefüge. Durch diese Ätzung werden die natürlichen Anisotropie-Effekte verstärkt. Besser für eine Beobachtung der β -Phase ist hier eine Ätzung der Schliiffprobe mit wäßriger Lösung von 3 % HNO_3 und 2 % HF. Rekristallisation und Härte werden an gesondert geglühten kleinen Probenabschnitten aus Rundstäben $\varnothing$ 6,2 mm und 5 mm lang ermittelt. Es wurde stets die Fläche quer zur Stangenachse geprüft (Querschliiff).

Die Härtemessung erfolgte nach dem Polieren und Ätzen. Im allgemeinen wurde HV 10 mit 5 Eindrücken bestimmt, um die Streuung der Härtewerte gut beurteilen zu können.

3.5 Glühung

Nach der Verformung wurden Abschnitte (etwa 5 mm lang $\varnothing$ 6,2 mm) für Zug- und Kriechproben bei 600 °C bzw. 700 °C geglüht. Für die kurze Zeit, 1/2 Minute bis 5 Minuten, bei 700 °C wurden die Proben im Pb-Bad und bei den längeren Glühzeiten im Elektroofen geglüht und an Luft abgekühlt. Im allgemeinen richtete sich die Glühtemperatur nach der Walztemperatur, außer bei Titan 3, das bei 700 °C warmgewalzt und bei 600 °C geglüht wurde. Die Meßgenauigkeit für die Glühtemperatur betrug ± 5 °C.

Bei der Festlegung des Einflusses des Eisens ist zu beachten, daß alle Proben die gleiche Korngröße haben, da nur dann ein zutreffender Vergleich der Legierungen untereinander möglich ist. Ein feinkörniges und homogenes Gefüge mit einer gleichmäßigen Korngröße wurde für die verschiedenen Legierungen aus Elektrolyttitan und Titan technischer Reinheit durch eine zweckmäßige Wahl der Glühzeit bei beiden Versuchstemperaturen (600 °C, 700 °C) erzielt.

3.6 Werkstoffprüfung

Die Zug- und Kriechversuche erfolgten an Rundproben. Aus Rundstangen von $\varnothing$ 6,2 bzw. $\varnothing$ 10,2 mm wurden Proben mit folgenden Abmessungen hergestellt:

Gewinde M6, Meßlänge 25 mm, Durchmesser 3 mm, Gesamtlänge 40 mm

Gewinde M10, Meßlänge 25 mm, Durchmesser 4,5 mm, Gesamtlänge 75 mm

Die Proben wurden in einer 100 kN-Zerreißmaschine der Firma Zwick und bei Raumtemperatur mit Hilfe eines Ansetzdehnungsmessers geprüft. Die Erwärmung für höhere Temperaturen (z. b. 250 °C) erfolgte durch einen elektrisch beheizten Ofen. Die Proben wurden in diesem Fall ohne Ansetzdehnungsmesser geprüft. Die Dehngeschwindigkeit betrug $6 \times 10^{-5} \text{ sek}^{-1}$.

Die Kriechversuche erfolgten bei Temperaturen von 20 °C, 250 °C und 400 °C und bei verschiedener Spannung. Die Dehnung der Proben wurde bis zu 1000 Stunden ermittelt. In allen Fällen wurde die Dehnung der Rundproben mit Gewindekpfen M10 kontinuierlich, mit Gewindekpfen M6 diskontinuierlich (1 h, 10 h, 100 h, 500 h, 1000 h) gemessen. Der Probenschaft wurde zu diesem Zweck auf drei Seiten (je 120 ° versetzt) mit HV 1 Hrteeindrcken versehen, zwischen denen die Verlängerung der Meßstrecke mit einem Meßmikroskop ermittelt wurde.

3.7 Elektronenmikroskopie

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen erfolgten mit Hilfe eines 120 kV Siemens-Elektronenmikroskopes des Lehrstuhls Werkstoffwissenschaft (Allgemeine Werkstoffeigenschaften). Die Proben wurden zunächst auf 250 μm Dicke mit einer Diamantsäge abgeschnitten und auf ca. 220 μm nageschliffen. Diese Scheiben wurden bei -40 °C mit einem Elektrolyten aus 240 ml Methanol + 140 ml thylglykolmonothylther + 24 ml Perchlorsäure elektrolytisch gedünnt.

4. Die Bestimmung von Eisen in Reintitan

Um die Verteilung des Eisens am Anfang (Schmelzbeginn) und am Ende (Schmelzende) des Schmelzbarrens zu bestimmen, wurden die drei verschiedenen Methoden angewandt:

- 1) Atom-Absorption
- 2) Chemische Spektralanalyse
- 3) Photometrie

4.1 Atom-Absorption

Die Bestimmung von Eisen wurde mit Hilfe der Atom-Absorption durch die Additionsmethode untersucht⁵⁷⁾⁵⁸⁾⁵⁹⁾. Für die Atom-Absorption-Bestimmung sind die Linien 372 nm bzw. 385,6 nm geeignet. Wir haben uns für die Linie 372 nm entschieden. Die Legierungskonzentrationen an Eisen wurden mit Hilfe eines Spektrometers FMD 3 der Firma Zeiss geprüft. Eine Eiseneichkurve wurde mit Hilfe eines Blindversuches - wäßrige Lösung aus 10 ml HF, 5 ml HNO₃ und 50 ml H₃BO₃, der bestimmte Mengen (NH₄)₂Fe(SO₄)₂ · 6 H₂O zugegeben wurden - untersucht, um den Eisengehalt von 1 bis 5 µg/ml zu erhalten. Für diese Lösungen besteht ein linearer Zusammenhang zwischen Absorption und dem Eisengehalt. Wird dagegen Titan technischer Reinheit (ca. 0,3 g) mit verschiedenen Eisengehalten in dieser wäßrigen Lösung gelöst, so wird keine lineare Kurve gefunden. Je höher der zusätzliche Eisengehalt ist, desto größer ist die Abweichung von der Eiseneichkurve zu niedrigeren Absorption-Werten. Um eine geringe Abweichung des Absorption-Wertes von der Eichkurve zu bekommen, können die störenden Elemente in einer wäßrigen anorganischen Phase mittels einer Extraktions-Methode zurückgehalten werden, auf Grund der größeren Löslichkeit von bestimmten anorganischen Salzen in organischen Lösungsmitteln. Da der Arbeitsaufwand dafür zu groß war, wurde diese Methode nicht weiter geprüft.

4.2 Spektralanalyse

(Gerät: Q 24 der Firma Zeiss, Baujahr 1942)

Bei der Spektralanalyse ist eine Analysekurve zur Fe-Bestimmung im Titan notwendig und in Abb. 6 dargestellt, wobei die Konzentration des Fe-Gehaltes gegen die Differenz der Schwärzung aufgetragen wurde. Bei der Untersuchung des Fe-Gehaltes im Titan wird nur die Schwärzungs-Differenz von Fe zu Ti spektralanalytisch bestimmt⁶⁰⁾. Um eine lineare Abhängigkeit des Eisengehaltes zur Schwärzungs-Differenz ΔS zu erreichen, wurde das Linienpaar $\lambda_{\text{Fe}} = 233,801 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{Ti}} = 233,90 \text{ nm}$ gewählt⁶¹⁾. Wie die Tabelle 2 zeigt, wird bei der Spektralanalyse in einem Fall ein zu niedriger Fe-Gehalt gefunden. Dies war bei den Ergebnissen der photometrischen Analyse (s. Kap. 4.3), die ebenfalls in Tab. 2 wiedergegeben wurden, nicht der Fall.

Da keine Eich-Proben mit bekanntem Fe-Gehalt in der Größenordnung der zu messenden Proben vorhanden waren, wurde die photometrische Methode übernommen und verbessert.

4.3 Photometrie

Der Grundvorgang der Photometrie besteht in der Bildung einer farbigen Verbindung des zu bestimmenden Elementes und der Messung der Lichtabsorption der klaren Farblösung.

Viele Autoren⁶²⁻⁶⁵⁾⁷²⁾ schlagen eine Methode zur photometrischen Bestimmung von Eisen in Titan und Titanlegierungen mit Hilfe von 1,10-Phanthrolin vor.

Die Legierungskonzentrationen an Eisen wurden mit Hilfe eines Spektrophotometers Lambda 3 der Firma Perkin-Elmer am Lehrstuhl Werkstoffwissenschaft (Glas und Keramik) geprüft. Das Eisen Fe^{II} bildet mit 1,10-Phenanthrolin einen orangeroten wasserlöslichen Komplex $(\text{Fe}^{\text{II}}(\text{PH})_3)^{2+}$ (ferroin). Die Titan-Proben wurden mit Flußsäure, deren Quantitätsoptimum für die Analyse bestimmt wurde, und Salpetersäure

aufgelöst. Der günstigste pH-Wert und die optimale Menge von 1,10-Phenanthrolin wurden ebenfalls festgelegt. Diese Methode ermöglicht eine Bestimmung bis zu 9 % Eisen.

4.3.1 Beschreibung der Methode

Als Proben wurden ca. 0,20 g grobe Titan-Späne verwendet, die auf einer Drehbank mit einem Hartmetall-Drehmeißel abgedreht wurden. Diese 0,20 g Späne wurden in 10 ml Flußsäure (Reduktionsmittel) in großen Tropfen, die eine violette bis dunkelblaue Färbung der Ti^{III} -Ionen behielten, und 5 ml tropfenweise zugegebener Salpetersäure (Oxidationsmittel) im Kunststoffbecher aufgelöst. Die Titan-Proben wurden nicht in einem Platin-Becher aufgelöst, da die Meßwerte in diesem Fall einen zu niedrigen Eisengehalt vortäuschen können. Zu dieser Lösung wurde 50 ml warme gesättigte Borsäure-Lösung hinzugefügt. Bei Abwesenheit von Borsäure-Lösung stört die Flußsäure die Komplexbildung $(Fe^{II}(PH)_3)^{2+}$. Durch die Zugabe der notwendigen Borsäure entsteht ein Niederschlag (undurchsichtige Lösung). Diese trübe Lösung ist nicht meßbar. Mit Hilfe von 5 ml Ammonium-Tartrat (10 %ig) wird dieser Niederschlag gelöst. 5 ml 1,10-Phenanthrolin (0,5 %ig) wird zugegeben, um den orangefarbenen wasserlöslichen Komplex $(Fe^{II}(PH)_3)^{2+}$ zu bilden. Als Reduktionsmittel eignet sich 5 ml Hydroxylammoniumchlorid, 10 %ige wäßrige Lösung, $(Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+})$.

Das Extinktionsmaximum dieses Ferroin-Komplexes liegt bei 510 nm und der günstigste pH-Wert bei 3,5, der mit Ammoniumacetat (~ 50 %ig) eingestellt wird. Nach jeder Zugabe wird die Lösung durchgemischt. Anschließend wird diese Lösung auf 100 ml im Meßkolben mit destilliertem H_2O aufgefüllt, gut durchgemischt und nach etwa 20 min bei 510 nm in 1 cm Küvetten gegen den Blindwert aller Reagenzien gemessen. Die Bestimmung der Extinktion entsprechenden mgFe wird durch die folgende Beziehung berechnet:

$$\% Fe^{II} = \frac{(Extinktion) \times (Extinktion Koeffizient) \times (verdünnt)}{Einwaage \text{ (in mg)}} \times 100$$

4.3.2 Prüfung der Meßgenauigkeit

Mit Hilfe einer Lösung einer Probe mit ca. 0,11 Gew.% Fe wurde der Einfluß von Citronensäure, die die Anwesenheit von Titan maskieren kann, auf die Meßgenauigkeit geprüft⁶⁴). Es wurde keine unterschiedliche Extinktion zwischen einer Lösung ohne und mit Zusatz von Citronensäure gefunden. Bei einer anderen Versuchsreihe wurde die Extinktion der folgenden Lösungen untersucht:

Lösung 1 Blindwasser (Lösung ohne Titan) mit
 Zugabe von 50 µg/ml Fe-Standard-Lösung

Lösung 2 Lösung mit Titan

Lösung 3 Lösung mit Titan und mit Zugabe
 von 50 µg/ml Fe-Standard-Lösung

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 4 zusammengefaßt. Die Ergebnisse zeigen, daß das Titan die Eisenbestimmung innerhalb der Meßgenauigkeit nicht stört.

4.3.3 Ergebnisse

Das Elektrolyttitan, das aus Stückchen bis zu 5 mm Durchmesser bestand, zeigte einen Unterschied im Eisengehalt zwischen 0,006 und 0,010 Gew.% Fe. Die Bestimmung von Eisen aus vier unterschiedlichen Stückchen durch Photometrie ergab folgenden Gehalt:

0,007 - 0,006 - 0,008 und 0,010 % Fe.

Als mittlerer Wert wird $0,008 \pm 0,002$ % Fe angenommen. Die Meßgenauigkeit betrug 0,002 % bis zu 0,050 % Fe und 0,004 % bei 0,050 % und 0,070 % Fe (alles Gew.%).

Durch diese Methode wurde die Verteilung des Eisens an der Stelle des Schmelzbegins und an der Stelle der Rest-

erstarrung bestimmt. In Tab. 3 wird die Verteilung und Zusammensetzung im Eisen für die Schmelzbarren aus Elektrolyttitan-Legierungen wiedergegeben. Es zeigt sich, daß zwischen Schmelzanfang und Schmelzende der Schmelzbarren kein Unterschied des Eisengehaltes festgestellt wird.

Die photometrische Methode gestattet somit am besten, genaue Ergebnisse zu erreichen. Die Forderungen nach großem Nachweisvermögen, guter Reproduzierbarkeit des Eisengehaltes und leichter Prüfbarkeit werden durch die Photometrie gut erfüllt.

5. Ergebnisse

5.1 Einfluß von Eisen und Sauerstoff (Schmelzzustand)

5.1.1 Härte HV 10

Die Erstarrung der Schmelzbarren beginnt an der Schmelzblockunterseite, wo die Abkühlung im Lichtbogenofen durch die wassergekühlte Kokille erfolgt. Die Erstarrungsfront wächst dann in Richtung des Wärmegradienten zu der Oberfläche des Schmelzblockes. Deshalb wurde eine Härtemeßreihe (HV 10) einem Querschliff einer Probe von Schmelzbarren bei Elektrolyttitan ohne Eisen-Zusatz bestimmt. Dieser Verlauf der Härte ist in Abb. 7a dargestellt. Es zeigte sich, daß die Vickershärte der unter Argon abgekühlten Schmelzblockoberfläche mit 107^{+13}_{-9} HV 10 der Vickershärte, die auf der Schmelzblockunterseite mit 107^{+25}_{-4} HV 10 gemessen wurde, entspricht.

Am Rand haben die Härtewerte einen größeren Streubereich mit 109^{+23}_{-11} HV 10 als in der Probenmitte 105^{+5}_{-3} HV 10. Deshalb wurde im allgemeinen die Vickershärte in der Probenmitte gemessen. Die Abb. 7b gibt eine Härtemeßreihe entlang der Schmelzbarrenachse wieder. Die Härte wurde beginnend vom Blockkopf im Abstand von ca. 5 mm gemessen und blieb unter Berücksichtigung der Streuung konstant.

Bei allen Schmelzbarren wurde die Härte auf einem Abschnitt, der in einem Abstand von 20 mm vom Kopf entnommen wurde, gemessen. Dieser Abschnitt konnte geteilt werden, um einen Quer- und Längsschliff zu erhalten. Der 20 mm Abschnitt vom Schmelzbarren wurde benutzt, um den Eisengehalt des Schmelzbarrens photometrisch zu bestimmen.

Um auch mit Hilfe der Härte zu prüfen, ob das Eisen im Titan gleichmäßig verteilt war, wurde an der Stelle des Schmelzbeginns und an der Stelle der Resterstarrung bei allen Schmelzbarren die Härte HV 10 auf Längs- und Querschliffen gemessen. In den Abb. 8 und 9 ist die Vickershärte HV 10 in Abhängigkeit vom Eisengehalt bei Elektrolittitan wiedergegeben.

Wie aus diesen Kurven zu erkennen ist, sind die Härtewerte, die auf der Ebene senkrecht zur Wachstumsrichtung (Längsschliff) der ursprünglichen β -Kristallite gemessen wurden, höher als die Härtewerte parallel zur Wachstumsrichtung (Querschliff). Zwischen der Stelle des Schmelzbeginns und der Stelle der Resterstarrung wird kein Unterschied gefunden. Diese Ergebnisse entsprechen den Ergebnissen der Fe-Bestimmung durch die Photometrie-Methode (Kap. 4.3, Bestimmung von Eisen).

Die so erhaltenen Mittelwerte der Härte der verschiedenen Legierungen sind durch eine durchgezogene Kurve verbunden. Es zeigt sich, daß die Härte von einem Wert von $107 \begin{smallmatrix} +5 \\ -3 \end{smallmatrix}$ HV 10 bei der Legierung mit 0,01 Gew.% Fe bis auf 121 ± 5 HV 10 bei einer Legierung mit 0,02 Gew.% Fe in der Meßgenauigkeit ziemlich konstant bleibt und bei 122 HV 10 (Abb. 10) liegt. Da der Stickstoffgehalt sehr gering ist, konnte der Einfluß von diesem Element auf die Härte vernachlässigt werden. Um einen möglichen Einfluß vom Sauerstoffgehalt zu erkennen, wurde bei einigen Legierungen der Sauerstoffgehalt (Laboratorium der Firma Siemens, Erlangen) analysiert. Die Ergebnisse sind in der Tab. 3 und in Abb. 10 wiedergegeben. Es zeigt sich, daß der niedrigste Härtewert $107 \begin{smallmatrix} +5 \\ -3 \end{smallmatrix}$ bei einem Sauerstoffgehalt von 0,044 Gew.% O (0,01 Gew.% Fe) gemessen wurde, während

der höchste Härtewert 126 HV 10 dem höchsten Sauerstoffgehalt 0,062 Gew.% O (0,03 Gew.% Fe) entspricht. Bei der Titanlegierung TiFe_{0,07} z. B. (114 ± 4 HV 10) wurde ein Sauerstoffgehalt von 0,038 Gew.% O bestimmt.

Bei Fe-Gehalten niedriger als 0,02 Gew.% wird ein Einfluß von Eisen auf die Härte festgestellt, da trotz eines Sauerstoffgehaltes von 0,044 Gew.% bei der Legierung TiFe_{0,01} eine Härte von $107 \begin{smallmatrix} +5 \\ -3 \end{smallmatrix}$ HV 10 gemessen wurde, während die Legierung TiFe_{0,07} mit 0,038 Gew.% Sauerstoff eine Härte 114 ± 4 aufwies.

5.1.2 Metallographische Untersuchungen

Bei allen Proben von TiFe-Legierungen haben die Körner der Schmelzbarren eine Korngröße von 5 - 10 mm, wobei unterschiedliche Orientierungen der Kristallite auftreten. In Abb. 11a (polarisiertes Licht) und 11b ist das Gefüge von Elektrolyttitan ohne Eisenzusatz (TiFe_{0,01}) wiedergegeben. Es zeigt sich ein Umwandlungs-Gefüge ohne β -Anteile oder β -Ausscheidungen. Da die Löslichkeitsgrenze bei 0,01 % Fe liegt, wird kein ausgeschiedenes TiFe beobachtet. Dieser Werkstoff hat die niedrigste Vickershärte. Auch bei den Legierungen mit 0,02 bis 0,04 % Eisen sind mit Hilfe eines optischen Mikroskopes keine β -Ausscheidungen oder intermetallische Phasen, wie TiFe, festzustellen. Im Gegensatz zu diesem Gefüge zeigen die Gefüge der eisenreicheren Legierungen Ausscheidungen. In Abb. 12 (polarisiertes Licht) und Abb. 13 sind die Gefüge von TiFe_{0,07} und TiFe_{0,13} wiedergegeben. Während der Abkühlung tritt die Umwandlung ($\beta/\alpha+\beta$) auf. Bei den feinen Pünktchen, die meist parallel zu den α -Platten angeordnet sind, handelt es sich um die Rest- β -Phase. Die Verteilung dieser β -Phase wird feiner mit zunehmendem Fe-Gehalt. Mit geringerem Fe-Gehalt ist auch der Abstand zwischen den gröberen Partikeln größer. Außerdem hängt bei Betrachtung im optischen Mikroskop die sichtbare Menge der β -Teilen von der Orientierung der Körner ab. Die verschiedenen Legierungen aus Elektrolyttitan (Fe-Bestimmung, Verwendung) sind in der Tab. 3 eingetragen.

5.2 Korngröße

Die Schmelzbarren aus Elektrolyttitan wurden bei 700 °C bzw. 600 °C Kaliber warmgewalzt (Umformgrad 66 %). Das Gefüge nach dieser Verformung zeigte nicht das gewünschte gleichmäßige feinkörnige Gefüge. Ein grobkörniges Gefüge mit einer ähnlichen Kornorientierung ist benachbart einem feinkörnigen Gefüge (Abb. 14), insbesondere am Rand der Probe. Ein Unterschied zwischen den verschiedenen Legierungen läßt sich schwer erkennen (Abb. 15 u. 16). Die warmgewalzten Schmelzbarren wurden anschließend bei Raumtemperatur rundgehämmert (Umformgrad 63 %). Nach einer Glühung bei 600 °C bzw. 700 °C wurde ein gleichmäßig feinkörniges Gefüge erreicht (Abb. 25a u. 25b). Bei einem von 17 mm auf 10,5 mm bei Raumtemperatur rundgehämmerten Schmelzbarren (Umformgrad 63 %, Abb. 17a) aus Titan mit 0,02 Gew.% Fe entstand das gewünschte feinkörnige Gefüge nicht nach Glühung im α -Gebiet, da der Umformgrad zu niedrig war (Abb. 17b).

Das Titan technischer Reinheit aus einer Stange mit $\varnothing$ 30 mm (Werkstoff 3), die wie die Schmelzbarren warmgewalzt, Gefüge in Abb.20, und anschließend kaltgehämmert wurde (Abb. 21), erreichte ein gleichmäßig feinkörniges Gefüge (Abb. 22), ebenfalls die rundgehämmerten und geglühten Barren aus Werkstoff 1 und Werkstoff 2.

Der mittlere Korndurchmesser liegt bei allen Proben bei ca. 10 μ m. Die Korngröße in einzelnen Bereichen ist unterschiedlich und kann zwischen 3 μ m und 20 μ m schwanken. Verschiedene Vorbehandlungen von Titan technischer Reinheit sind in Tab. 5 zusammengefaßt.

5.3 Kornwachstum - Rekristallisation

Die Abb. 23 und 24 zeigen die Mikrogefüge mit 0,01 Gew.% Fe bzw. 0,13 Gew.% Fe nach einem Warmwalzen von 66 % bei 700 °C und einem Kalthämmern von 63 % und anschließender Glühung von 30 Minuten bei 500 °C. Man erkennt, daß der

Eisengehalt von 0,13 Gew.% Fe die Rekristallisation hemmt. In Abb. 23 beobachtet man, daß das Gefüge der Legierung TiFe_{0,01} (150 ± 3 HV 10) ein unregelmäßiges rekristallisiertes Korn mit vereinzelter Grobkornbildung aufweist. Obwohl das Gefüge noch nicht vollständig rekristallisiert ist, weisen einige Körner noch einen Korndurchmesser von ca. 5 µm auf, während die übrigen bereits einen Korndurchmesser von 10 µm besitzen. Dagegen sind bei der Legierung TiFe_{0,13} (185 ± 1 HV 10) die bereits rekristallisierten Körner sehr klein. Die Rekristallisation ist bemerkbar gehemmt (Abb. 24). Bei 600 °C ist bei beiden Legierungen nach einer Glühzeit von 15 Minuten eine vollständige Rekristallisation erzielt worden. Bei 700 °C ist die Rekristallisation bei der Legierung TiFe_{0,02} spätestens nach 45 Sekunden abgeschlossen (Abb. 25a u. 25b).

Das Kornwachstum der verschiedenen Legierungen (TiFe X) $0,01 \leq X \leq 0,13$ % Fe wurde bei 600 °C und bei 700 °C für eine Glühzeit zwischen 5 Minuten und 120 Minuten gemessen. In Abb. 26 u. 27 wird der mittlere Korndurchmesser der rekristallisierten Körner in Abhängigkeit von der Glühzeit dargestellt. Die Auftragung bestätigt die Beziehung $D = kt^n$. Kurven für die einzelnen Legierungen TiFe_{0,01}, TiFe_{0,02} und TiFe_{0,03} zeigen bei 700 °C (Abb. 26) eine Schar von parallelen Linien mit einem Kornwachstumsexponent von ca. 0,18. Während bei dieser Temperatur von 700 °C der Kornwachstumsexponent im α -Bereich vom Fe-Gehalt bis 0,05 Gew.% Fe, was der maximalen Löslichkeit für Fe im Titan bei 700 °C entspricht, unabhängig ist, werden diese n-Werte bei konstanter Glühzeit mit einem zunehmenden Fe-Gehalt kleiner, z. B. hat TiFe_{0,13} einen n-Wert von 0,03, das Kornwachstum von dieser Legierung findet im ($\alpha+\beta$)-Gebiet statt. Je höher der β -Anteil im ($\alpha+\beta$)-Gebiet ist, desto geringer ist der Kornwachstumsexponent n, z. B. 0,038 für TiFe_{0,03} und 0,009 für TiFe_{0,13} bei 600 °C (Abb. 27).

Der Einfluß des Substitutionselementes Eisen auf die Kornwachstumsgeschwindigkeit wird in Abb. 28 dargestellt.

Für die Glühzeit von 15 Minuten z. B. nimmt die Kornwachstumsgeschwindigkeit von $0,24 \mu\text{m}/\text{min}$ ($\text{TiFe}_{0,01}$) auf $0,18 \mu\text{m}/\text{min}$ ($\text{TiFe}_{0,04}$) ab. Je länger die Glühzeit ist, desto langsamer wird die Kornwachstumsgeschwindigkeit. Die Abb. 28 zeigt auch, daß im (α/β) -Gebiet die verschiedenen Kurven für die unterschiedlichen Glühzeiten sich in einem Punkt, der bei 0,18 Gew.% Fe liegt, schneiden. Dies bedeutet, daß nach einer sehr kurzen Glühzeit die α -Körner durch einen genügenden β -Anteil auf den Korngrenzen nicht mehr wachsen können. Die Korngröße müßte deshalb unabhängig von der Glühzeit bei $\text{TiFe}_{0,18}$ sein. Durch Bildung kleiner β -Anteile ab 0,05 Gew.% Fe kommt das α -Wachstum frühzeitig zum Stillstand. Die Steigung der Kurven ist wesentlich geringer als im α -Gebiet.

Um den Einfluß der Temperatur auf den Kornwachstumsexponenten n zu bestimmen, wurde die Legierung $\text{TiFe}_{0,01}$ zwischen 600°C und 725°C geglüht und an Luft abgekühlt. Diese Legierung liegt bei jeder Glühtemperatur im α -Gebiet. Die Ergebnisse werden in Abb. 29 dargestellt. Die so ermittelten Kurven werden parallel und der Kornwachstumsexponent ist konstant. Mit abnehmender Temperatur sind die Körner jedoch kleiner, da die Diffusion von Eisen im Titan vermindert wird. Aus älteren Untersuchungen zwischen 400°C und 600°C ($\alpha+\text{TiFe}$ -Phasengebiet) wurde im Jodid-Titan mit Spuren von Eisen und 0,002 Gew.% Sauerstoff ein konstanter n -Wert ($n = 0,33$) gefunden²⁵⁾, der höher lag als der bei diesen Messungen im reinen α -Gebiet ($600 - 725^\circ\text{C}$) gefundene Wert von ca. 0,18.

Mit Hilfe der Beziehung (g) wurde die Aktivierungsenergie des Kornwachstumslogarithmus von $\frac{1}{t}$ für einen gegebenen mittleren Korndurchmesser D_m ($D_m = 20 \mu\text{m}$) in Abhängigkeit von $\frac{1}{t}$ bestimmt (Abb. 30). Die Steigung der Geraden entspricht einer Aktivierungsenergie des Kornwachstums im α -Gebiet ($600 - 725^\circ\text{C}$) von ca. 78 kal/mol . Dieser Wert ist höher als der von älteren Untersuchungen, bei denen 73,2 kal/mol im $\alpha+\text{TiFe}$ -Phasengebiet ($400 - 600^\circ\text{C}$) gefunden wurde²⁵⁾.

Um den Einfluß der Korngröße der verschiedenen Legierungen TiFe X auf die Härte zu ermitteln, wurde die Härte HV 10 in Abhängigkeit von $D_m^{-1/2}$ aufgetragen (Abb. 31). Man beobachtet, daß mit kleinerer Korngröße die Härte steigt. Es folgt daraus, daß eine auf die Härte abgeänderte Hall-Petch Beziehung der Form $(HV\ 10) = (HV\ 10)_0 + a D^{-1/2}$ gilt, wobei a eine Konstante ist. Die Kurven sind parallel. Der Koeffizient a ist deshalb eine Konstante, unabhängig vom Eisengehalt. Die Härtewerte erhöhen sich stark für die Legierungen mit niedrigem Fe-Gehalt, die im α -Gebiet geglüht wurden. Nach einer Glühzeit von z. B. 120 Minuten erhöht sich die Härte von 109^{+1}_{-2} HV 10 bei TiFe0,01 auf 121^{+2}_{-1} HV 10 bei TiFe0,03. Dagegen zeigen die zwei im $(\alpha-\beta)$ -Gebiet geglühten Legierungen mit höheren Fe-Gehalten eine etwa gleiche Härte.

Es folgt daraus, daß zwei verschiedene Effekte berücksichtigt werden müssen. Bis zum Gehalt von 0,05 Gew.% Fe, der der Löslichkeitsgrenze bei 700 °C entspricht, nehmen die Härtewerte des α -Mischkristalles mit einem zunehmenden Eisengehalt bei gleicher Korngröße zu. Die Abb. 32 zeigt die Ergebnisse der Härtewerte in Abhängigkeit des Eisengehaltes für einen mittleren Korndurchmesser von ca. 10 μ m. Oberhalb der Löslichkeitsgrenze von 0,05 Gew.% verschwindet der Einfluß vom Eisen auf die Härte, da keine Abhängigkeit der Härte vom Eisengehalt mehr beobachtet wird. Bis zu 0,05 Gew.% Eisen behindern die Eisen-Fremdatome im α -Ti-Gitter die Versetzungsbewegung und bewirken dadurch die höhere Festigkeit. Dagegen erhöht die β -Phase nur wenig die Härte, da mit zunehmendem Fe-Gehalt der Volumenanteil der ausgeschiedenen β -Phase bis 0,13 % nur wenig größer wird.

Der Sauerstoff spielt innerhalb der Grenze der Meßgenauigkeit von 0,035 bis 0,065 Gew.% bei dem feinkörnigen Gefüge keine entscheidende Rolle im Gegensatz zu dem grobkörnigen Gefüge.

5.4 Mechanische Eigenschaften und ausgeprägte Streckgrenze bei Raumtemperatur und 250 °C

Die mechanischen Eigenschaften der beiden Titan-Sorten, Elektrolyttitan, ohne und mit geringen Zusätzen von Eisen, und Titan technischer Reinheit, Wst. Nr. 3.7025 nach DIN 17862, wurden bei RT und für Elektrolyttitan zusätzlich bei 250 °C im Zugversuch untersucht. Der E-Modul bei RT liegt bei $107.000 \pm 5.000 \text{ N/mm}^2$ und ist unabhängig vom Eisengehalt. Die Abb. 33a und 33b zeigen die Ergebnisse an den Elektrolyttitan-Legierungen bei RT. Die Auftragung der Dehngrenzen $R_{p0,01}$, $R_{p0,02}$ und $R_{p0,1}$ in Abhängigkeit vom Eisengehalt lassen deutlich einen Unterschied zwischen den Legierungen, die im α -Gebiet bei 700 °C geglüht worden waren, und den Legierungen, die ebenfalls bei 700 °C im (α - β)-Gebiet geglüht worden waren, erkennen.

Die Dehngrenze $R_{p0,01}$ erhöht sich sehr stark bis zu einem Eisengehalt von 0,05 Gew.% Fe, der der maximalen Löslichkeitsgrenze bei 700 °C entspricht. Diese Dehngrenze $R_{p0,01}$ nimmt von ca. 100 N/mm^2 bei $\text{TiFe}_{0,01}$ auf ca. 280 N/mm^2 bei $\text{TiFe}_{0,04}$ zu. Kurz oberhalb der Löslichkeitsgrenze tritt eine starke Verminderung der Dehngrenze auf 170 N/mm^2 bei $\text{TiFe}_{0,07}$ auf. Sie nimmt wieder bis 237 N/mm^2 bei $\text{TiFe}_{0,13}$ zu, das einen ähnlichen Wert wie $\text{TiFe}_{0,03}$ hat. Je größer die Verformung wird, desto geringer wird der Unterschied zwischen den verschiedenen Legierungen (im α -Gebiet, wie im α - β -Gebiet). Bei Auftragung von $R_{p0,02}$ in Abhängigkeit vom Eisengehalt ist noch ein deutliches Minimum im Bereich der Löslichkeitsgrenze zu erkennen, während bei Auftragung von R_{p1} dieses Minimum verschwunden ist.

Die Brucheinschnürung (Z%) liegt bei 70 % und die Bruchdehnung (A%) bei 30 %. Ein Unterschied von 5 % für A und Z zwischen dem Elektrolyttitan ohne und dem Elektrolyttitan mit Eisen-Zusatz tritt auf. Die Zugfestigkeit R_m bleibt konstant bei 420 N/mm^2 für die Legierungen mit mehr als 0,02 Gew.% Fe. Jedoch macht sich eine Zunahme der Zugfestigkeit R_m bei den legierten Proben im Gegensatz zu den unlegierten Proben bemerkbar.

Die Gehalte vom Substitutionselement Eisen ergaben demnach bei RT keine Festigkeitssteigerung im Bereich zwischen 0,02 und 0,13 Gew.% Fe für eine plastische Verformung von $> 0,5\%$. Bei geringer plastischer Vorformung ($R_{p0,01}$, $R_{p0,02}$) tritt dagegen eine Festigkeitssteigerung auf. Der Wert für die $R_{p0,01}$ Dehngrenze wird zwischen den Legierungen TiFe0,01 und TiFe0,04 fast verdreifacht.

Die Zugversuche bei höherer Temperatur ($250\text{ }^{\circ}\text{C}$) lassen erkennen, daß A und Z um ca. 10 % gegenüber dem Wert bei RT zunehmen. Die Zugfestigkeit (R_m) ist gegenüber RT um ca. 140 N/mm^2 geringer und liegt bei 280 N/mm^2 (Abb. 34), bei Gehalten von $> 0,05\text{ Gew.}\%$ Fe jedoch deutlich höher als bei Gehalten von $< 0,05\text{ Gew.}\%$ Fe. Bei $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ist ein Unterschied zwischen unlegierten und legierten Proben nicht mehr bemerkbar.

In Abb. 35 und 36 sind die Spannungs-Dehnungs-Diagramme der untersuchten Titan-Eisen-Legierungen bei RT und bei $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ dargestellt. Elektrolyttitan mit 0,01 Gew.% Fe ergab keinen Streckgrenzeneffekt bei RT und bei $250\text{ }^{\circ}\text{C}$. Zwei verschiedene Bereiche können bei den anderen Legierungen unterschieden werden: Ein Bereich, in dem die Glühung im α -Gebiet stattfindet, und ein anderer, in dem die Glühung im (α/β)-Gebiet stattfindet. Bei RT weist der Werkstoff TiFe0,02, der im α -Gebiet gegläht wurde, einen schwachen Knick auf. Dieser schwache Streckgrenzeneffekt wird immer deutlicher bis zu einem Gehalt von 0,04 Gew.% Fe, der der maximalen Löslichkeitsgrenze entspricht. Oberhalb dieser Löslichkeitsgrenze läßt TiFe0,07 keinen deutlichen Streckgrenzeneffekt erkennen und bei TiFe0,013 tritt nur ein schwacher Knick auf. Bei $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird dieser Streckgrenzeneffekt deutlicher und das Auftreten der Streckgrenze ändert sich im Vergleich zur Prüfung bei RT nicht. Da die geprüften Titan-Eisen-Legierungen ein feinkörniges rekristallisiertes Gefüge mit einem mittleren Korndurchmesser von ca. $10\text{ }\mu\text{m}$ besitzen, ist ein Einfluß der Korngröße auszuschließen.

Der Einfluß des unterschiedlichen Sauerstoffgehaltes zwischen den Konzentrationen von etwa 0,04 und 0,06 % kann offenbar vernachlässigt werden.

Die mechanischen Eigenschaften bei Raumtemperatur der Werkstoffe 1, 2 und 3 aus Titan technischer Reinheit sind in der Tab. 6 eingetragen. Werkstoff 3 zeigt eine niedrigere Zugfestigkeit als die Werkstoffe 1 und 2. Der Werkstoff 1, im (α/β)-Gebiet bei 600 °C gegläht, läßt eine niedrigere Festigkeit als der Werkstoff 2, der im α -Gebiet bei 700 °C gegläht wurde, erkennen. Ein Unterschied zwischen den im α - und im α/β -Gebiet geglähten Proben infolge des Überschreitens der Löslichkeitsgrenze bei 0,05 % Fe wird demnach auch hier gefunden. Die mechanischen Eigenschaften, insbesondere Streckgrenze und Zugfestigkeit, sind mit der Legierung TiFe_{0,03} aus Elektrolyttitan vergleichbar.

5.5 Kriechversuch

5.5.1 Kriechversuche mit Proben aus Elektrolyttitan

Die Kriechversuche der verschiedenen Legierungen aus Elektrolyttitan mit geringen Zusätzen von Eisen erfolgten bei 20 °C sowie bei 250 °C bzw. 400 °C. Die Auftragung der bleibenden Dehnung (ϵ %) (logarithmischer Maßstab) in Abhängigkeit der Zeit (normaler Maßstab) für die Titan-Eisen-Legierungen ist bei 20 °C in Abb. 37a dargestellt. Die gewählte Spannung jeder Legierung entspricht 100 % der Dehngrenze $R_{p0,01}$, die bei 20 °C gemessen wurde (vergl. Kap. 5.4).

Die Kurven zeigen alle eine Verminderung der Kriechgeschwindigkeit, die nach kürzerer Zeit verschoben ist, wenn der Eisengehalt und damit die Spannung zunimmt. Mit zunehmender Prüfzeit werden die Kurven flacher und nähern sich nach einer bestimmten Zeit einem Dehnwert, der parallel zur Zeitabszisse ist. Eine Dehnung zwischen 1000 und 2000 h kann dann nicht mehr gemessen werden. Die Dehngeschwindigkeit als Funktion der Zeit ist in Abb. 37b dargestellt.

Bei der Probe mit einem Fe-Gehalt von 0,07 Gew.% ist keine Kriechgeschwindigkeit zwischen 1000 und 2000 h mehr meßbar.

Kriechversuche bei 20 °C mit einer Probe aus der Legierung TiFe_{0,01} zeigten nach einer Zeit von 500 h bei einer Spannung von 70 % und 75 % von $R_{p0,01}$ noch keine bleibende Dehnung und bei einer Spannung von 85 % von $R_{p0,01}$ eine Dehnung von 0,05 %, ebenfalls nach 500 h. (Ergebnisse sind nicht in Abb. 37a und 38 wiedergegeben).

Keine bleibende Dehnung wird bei der Legierung TiFe_{0,02} (Abb. 38) nach 100 h unter einer Spannung von 78 % von $R_{p0,01}$ und bei der Legierung TiFe_{0,03} nach 500 h mit 66 % von $R_{p0,01}$ gemessen. Ebenfalls unter einer Spannung von 78 % von $R_{p0,01}$ beträgt bei TiFe_{0,04} die bleibende Dehnung 0,03 % nach 100 h. Diese Unterschiede liegen möglicherweise innerhalb der Meßgenauigkeit. Eine Spannung von 83 % von $R_{p0,01}$ bei der Legierung TiFe_{0,03} ergab eine bleibende Dehnung von 0,5 % nach 100 h.

Um die Ti-Fe-Legierungen bei gleicher Spannung vergleichen zu können, erfolgten weitere Kriechversuche mit einer Spannung von 220 N/mm² an Proben der Legierungen TiFe_{0,03}, TiFe_{0,04} und TiFe_{0,07}.

Die Legierungen TiFe_{0,03} und TiFe_{0,04} liegen bei der Glüh-temperatur im α -Mischkristall-Gebiet des Titans, während die Legierung TiFe_{0,07} im Phasengebiet α -Titan-Mischkristall und β -Titan-Mischkristall liegt. Diese Legierung zeigt die größte bleibende Verformung der drei Legierungen. Vergleicht man jedoch den Prozentual-Anteil der Spannung von 220 N/mm² mit dem Wert der $R_{p0,01}$ Streckgrenze, so sieht man, daß die Legierung TiFe_{0,07} am stärksten beansprucht wurde und deshalb die größte bleibende Dehnung aufweist. Die β -Partikel wirken sich demnach nicht nur ungünstig auf die Streckgrenze, sondern auch auf das wichtige Kriechverhalten ($\sim 1 \text{ \%}/1000 \text{ h}$) bei 20 °C aus.

Die Kriechkurven bei 250 °C für die verschiedenen Legierungen (Abb. 39) zeigen bei Zeiten von < 100 h einen Bereich, in dem die Dehnung stark zunimmt, und einen daran an-

schließenden Bereich mit verminderter Kriechgeschwindigkeit. Die mit ca. 100 % von $R_{p0,01,RT} = 170 \text{ N/mm}^2$ belastete Probe TiFe0,07 zeigt nach einer hohen Anfangsdehnung von etwa 7,5 % nach 1000 h eine plastische Verformung von mehr als 19 %. Unter einer Spannung von ca. 50 % von $R_{p0,01,RT} = 50 \text{ N/mm}^2$ erreicht die Probe TiFe0,01 eine Dehnung von 0,11 % nach 1000 h. Die 0,1 %/1000 h-Dehngrenze wurde damit bei 250 °C bei einer Spannung von etwa 12 % von R_m , 250 °C erreicht. Bei einer Spannung von ca. 30 % von $R_{p0,01,RT} = 30 \text{ N/mm}^2$ zeigt die Probe aus der Legierung TiFe0,01 keine plastische Verformung nach 500 h. Dagegen tritt bei der Legierung TiFe0,03 trotz gleicher Festigkeit bei 250 °C eine stärkere plastische Verformung von 0,04 % nach 1000 h und unter einer Spannung von nur 28 % von $R_{p0,01,RT} = 66 \text{ N/mm}^2$ auf. Bei einer Spannung von 50 % von $R_{p0,01,RT} = 120 \text{ N/mm}^2$ wird bei einer Probe aus dieser Legierung TiFe0,03 eine Dehnung von 1,25 % nach 10 h gemessen. (Die Kriechkurve ist in Abb. 39 nicht eingezeichnet). Auch hier zeigt sich die Überlegenheit der im α -Mischkristall-Gebiet des Titans liegenden Legierung TiFe0,01, da sie nach 100 h nur eine bleibende Dehnung von 0,11 % bei einer Spannung von 50 % von $R_{p0,01,RT}$ erreicht.

Eine plastische Verformung von 0,1 % nach 1000 h bei 250 °C ist demnach unter einer Spannung zwischen 50 % und 25 % (bis zur Löslichkeitsgrenze 0,05 Gew.% Fe bei 700 °C) von der bei RT gemessenen Streckgrenze $R_{p0,01}$ zu erwarten, wobei 28 % für einen Eisengehalt von 0,03 Gew.% und 50 % für einen Fe-Gehalt von 0,01 Gew.% gilt.

Bei 400 °C zeigen die Kriechkurven (Abb. 40) eine hohe Anfangsdehnung. Bei der vorgegebenen Spannung ist bei dieser Temperatur das Kriechverhalten der eisenarmen Probe TiFe0,01 wahrscheinlich günstiger als das der eisenreichen Probe, da bei einer Spannung, die noch ca. 57 % von $R_{p0,01,RT}$ beträgt, nach 1000 h noch kein Bruch aufgetreten ist,

während bei der Legierung TiFe_{0,04} unter einer Spannung von 49 % von $R_{p0,01}$, RT ein Bruch nach 120 h erfolgte.

5.5.2 Kriechversuche mit Proben aus Titan technischer Reinheit

Die mit Meßuhr kontinuierlich gemessenen Zeitdehnkurven von den Werkstoffen 1, 2 und 3 bei 20 °C sind in der Abb. 41 dargestellt. Der Verlauf dieser Kriechkurven der Proben aus Titan technischer Reinheit mit 0,02 Gew.% Fe (Werkstoff 1 und 2) und 0,04 Gew.% Fe (Werkstoff 3) entspricht etwa der Kriechkurve der Probe der Legierung TiFe_{0,04}, die ebenfalls unter einer Spannung von 100 % von $R_{p0,01}$ eine Anfangsdehnung von ca. 1 % aufweist. Unter der Spannung von 250 N/mm² ist die bleibende Dehnung der bei 600 °C geglühten Probe (Werkstoff 1; $R_{p0,01}$ = 250 N/mm²) geringer als die einer bei 700 °C geglühten Probe (Werkstoff 2; $R_{p0,01}$ = 264 N/mm²). Die Probe aus dem Werkstoff 3 mit einer Streckgrenze von $R_{p0,01}$ von 242 N/mm², RT zeigt unter der Spannung von 100 % von $R_{p0,01}$, RT = 242 N/mm² eine bleibende Dehnung, die höher ist als die der zwei anderen Werkstoffe. Ein höherer Eisengehalt wirkt sich demnach auch hier ungünstig aus.

Bei einer Prüftemperatur von 400 °C wird der Unterschied zwischen den drei Werkstoffen unter der vorgegebenen Spannung stärker ausgeprägt (Abb. 42). Die 72 % kaltverformten und dann bei 600 °C bzw. 700 °C geglühten Proben mit 0,02 Gew.% Fe (Werkstoffe 1 und 2) besitzen unter einer Spannung von 40 N/mm² (Werkstoff 1) bzw. 42 N/mm² (Werkstoff 2) = 16 % von $R_{p0,01}$, RT eine wesentlich niedrigere Anfangsdehnung (nach 5 h unterhalb 0,1 %) als die bei 600 °C geglühte Probe mit 0,04 Gew.% Fe unter einer Spannung von nur 25 N/mm² = 10 % von $R_{p0,01}$; nach 5 h beträgt die bleibende Dehnung dieser Probe bereits ca. 2 %. Die Probe aus dem Werkstoff 2 mit der Glühung bei 700 °C im Gebiet des α -Titan-Mischkristalls zeigt eine geringere bleibende Deh-

nung als die Probe aus dem Werkstoff 1, die bei 600 °C im ($\alpha+\beta$)-Gebiet geglüht wurde. Wahrscheinlich haben die TiFe-Partikel den Kriechvorgang verlangsamt.

6. Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse der Untersuchung der Schmelzbarren und der mechanischen Eigenschaften von verformten und geglühten Proben von Titan mit geringen Eisengehalten einschließlich des Kriechverhaltens werden im Folgenden zusammengefaßt und diskutiert.

6.1 Schmelzbarren

In der zur Herstellung der TiFe-Legierungen verwendeten TiFe-Vorlegierung mit 1,0 Gew.% Fe wird im Gefüge der α -Ti-Mischkristall und die Rest- β -Phase beobachtet. Bei den Legierungen, deren Eisengehalt höher als die maximale Löslichkeit von Eisen im Titan (0,066 Gew.% bei 790 °C) liegt, findet man die β -Phase. Es ist anzunehmen, daß die β -Phase beim Abkühlen im Lichtbogenofen sich orientiert zu Vorzugsrichtungen im β -Korn bei der ($\beta/\alpha+\beta$)-Umwandlung ausscheidet. Die feinkörnigen Ausscheidungen können wegen Orientierungseffekten nicht in allen Körnern gleichmäßig stark beobachtet werden. Die Rest- β -Partikel tragen nicht zu einer Erhöhung der Härte von TiFe-Legierungen mit Eisengehalten von 0,02 bis zu 0,13 Gew.% Fe bei, wie ein Vergleich der Härte von TiFe_{0,02} (121^{+4}_{-5} HV 10) und TiFe_{0,13} (120^{+4}_{-5} HV 10) zeigt. Der Einfluß von Sauerstoff (Abb. 10) ist wesentlich stärker. Das unlegierte Elektrolyttitan besitzt jedoch im Vergleich zu den legierten Proben eine deutlich niedrigere Härte von 107^{+5}_{-2} HV 10. Es ist deswegen zu erwarten, daß bei einem Eisengehalt von mehr als 0,01 Gew.% die intermetallische Phase oder deren Vorstufe und damit eine Aushärtung erreicht wird.

Der Schmelzbarren der Legierung TiFe_{0,07} mit einem Sauer-

stoffgehalt von 0,038 Gew.% besitzt eine niedrigere Härte 114^{+3}_{-4} HV 10 als der Schmelzbarren der Legierung TiFe_{0,07} mit einem wahrscheinlich höheren Sauerstoffgehalt mit einer Härte von 124^{+3}_{-6} HV 10. Auf Grund dieser Voraussetzung sollte der Sauerstoffgehalt genau gemessen werden, was jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich war.

Die Bildung einer Vorstufe oder einer intermetallischen Verbindung der Zusammensetzung TiFeO kann wegen der sehr geringen Löslichkeit des Fe im α -Mischkristall nur gering sein und durch unterschiedlichen Sauerstoffgehalt bei den Legierungen leicht überdeckt werden, da der Sauerstoff einen sehr starken Einfluß auf die Härte besitzt.

Die Berechnung der Härte HB nach der Gleichung (d, S.8)¹⁴⁾:

$$HB = 45\sqrt{\%C} + 158\sqrt{\%O} + 196\sqrt{\%N} + 20\sqrt{\%Fe} + 57$$

ergibt eine Abweichung zu den gemessenen Härtewerten bei zu niedrigem Eisengehalt und zu hohem Sauerstoffgehalt. Bei der Legierung TiFe_{0,01} (0,049 Gew.% O und 0,001 Gew.% N) z. B. beträgt die gemessene Härte 105 HV 10 und bei Berechnung aus der Gleichung 100 HB.

Die Beziehung (a, S.7)¹⁵⁾

$$\text{Gewicht \% (O+N)} = 6,35 \times 10^{-6} (HB)^2$$

wurde jedoch an einem warmumgeformten und anschließend geglühten Werkstoff ermittelt und kann deshalb nicht mit der Härte von Schmelzbarren verglichen werden.

Bei Schmelzknöpfen (100 g; 50 mm Ø; 12 mm dick) wurde ebenfalls der Einfluß von Sauerstoff- und Eisengehalt auf die Härte bestimmt. Bei allen Proben war jedoch der Stickstoff- und Sauerstoffgehalt größer als 0,069 Gew.%, so daß diese Ergebnisse nur indirekt mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit, bei der der Maximal-(Stickstoff- u. Sauerstoff-) Gehalt 0,065 Gew.% war, verglichen werden können.

Nach der Berechnung der Härte nach der Gleichung (d', S.8)⁷⁴⁾

$$HB = 411 O\% + 128 Fe\% + 675 N\% + 380 C\% + 65,6$$

mit einem konstanten Sauerstoffgehalt von 0,049 Gew.% und einem Stickstoffgehalt von 0,001 Gew.% beeinflusst das Eisen die Härte nur wenig. Der Einfluß von Eisen auf die Härte von Schmelzbarren liegt somit in der Grenze der Meßgenauigkeit.

Die Härtewerte, die auf der Ebene senkrecht zur Wachstumsrichtung der ursprünglichen β -Kristallite gemessen wurden, sind höher als die Härtewerte parallel zur Wachstumsrichtung. Die $\{0001\}$ Ebenen liegen nach der (β/α) -Umwandlung mit größter Wahrscheinlichkeit senkrecht zur Wachstumsrichtung der β -Kristallite. Die $\{011\}$ Ebene der β -Kristallite bei der Erstarrung bildet sich parallel zur Erstarrungsfront, und bei der (β/α) -Umwandlung ist die $\{011\}$ Ebene der β -Kristallite parallel zur $\{0001\}$ des α -Mischkristalles⁵⁶⁾.

6.2 Bestimmung und Verteilung des Eisens

Die photometrische Methode gestattet für die vorhandenen Eisengehalte am ehesten genaue Ergebnisse. Die Flußsäure- und Salpetersäuremischung löst das reine Titan besser als andere Lösungen, wie z. B. Koenigswasser, Salzsäure usw.⁶²⁾⁶³⁾⁷¹⁾. Da keine störenden Elemente die Bestimmung des Eisens behindern, wird eine Extraktionsmethode nicht nötig. Nach der Zugabe der notwendigen Borsäurelösung wird jedoch eine Ammoniumtartrat wäßrige Lösung hinzugefügt, um die Bildung einer trüben und undurchsichtigen Lösung zu vermeiden. Durch diese Methode wurde an der Stelle des Schmelzbegins und an der Stelle der Resterstarrung der Eisengehalt bestimmt und kein Unterschied zwischen diesen beiden Stellen im Rahmen der Meßgenauigkeit gefunden. Es ist deshalb anzunehmen, daß während des Schmelzvorgangs eine gleichmäßige Verteilung des Legierungselementes Eisen in den Schmelzbarren erfolgen konnte. Die warmgewalzten und anschließend rundgehämmerten Stangen aus den Schmelzbarren besitzen ebenfalls eine gute

Homogenität und Verteilung des Eisens unter Berücksichtigung der Meßgenauigkeit (Abb. 43).

6.3 Rekristallisation und Kornwachstum

Die Rekristallisationstemperatur bei 500 °C/30 min stimmt im wesentlichen mit den bisherigen Untersuchungen überein²⁰⁾²²⁾. Das Eisen bremst sehr stark den Rekristallisationsbeginn unterhalb der eutektoiden Temperatur von 590 °C. Das Kornwachstum der α -Mischkristalle des Elektrolyttitans mit kleinen Eisenzusätzen bis zur Löslichkeitsgrenze bei 700 °C (0,05 Gew.%Fe) ist wesentlich größer als das Kornwachstum von Proben, die Fe-Gehalte oberhalb dieser Löslichkeitsgrenze enthalten. Bis zur Löslichkeitsgrenze besitzt jede Legierung einen gleichen Kornwachstumsexponenten $n = 0,18$. Oberhalb dieser Löslichkeitsgrenze nimmt der Kornwachstumsexponent n mit weiterer Zunahme des Eisens ab. Dies wird durch das Auftreten von β -Anteilen im Gefüge verursacht. Die Löslichkeitsgrenze zwischen dem α -Gebiet und dem (α/β)-Gebiet konnte aus diesem Grund durch den Kornwachstumsexponenten der Mischkristalle nachgewiesen werden. Auf Grund dieser Abnahme des Kornwachstumsexponenten müßte nach zwei Stunden eine 66 % warm- und 63 % kalt-verformte Probe mit 0,18 Gew.% Fe kein Kornwachstum zeigen, wodurch ein sehr feinkörniges Gefüge auch bei hohen Temperaturen erhalten bliebe. Die Aktivierungsenergie des Kornwachstums von ca. 78 kJ/mol ist höher als die früherer Untersuchungen²⁵⁾, die bei hoher Temperatur erfolgten. Da aber im allgemeinen die Aktivierungsenergie mit Zunahme des Temperaturbereiches steigt, ist die Übereinstimmung gut. Zudem sind diese früheren Untersuchungen im α -TiFe-Gebiet erfolgt, im Gegensatz zu dem hier vorgelegten Versuch im Temperatur-Gebiet des α -Phasen-Bereiches.

Die Auftragung der Härte bei gleichem mittleren Korndurchmesser von $\sim 10 \mu\text{m}$ für die unterschiedlichen TiFe-Legierungen läßt eine Mischkristallhärtung bis zur Löslich-

keitsgrenze erkennen. Die Eisen-Fremdatome im α -Titan-Gitter behindern die Versetzungsbewegung und bewirken dadurch eine höhere Festigkeit. Bei Proben, die im (α/β)-Gebiet liegen, hat ein zusätzlicher Eisengehalt nur einen ganz geringen Effekt auf die Härte.

6.4 Mechanische Eigenschaften

(Vergleich mit elektronenmikroskopischen Aufnahmen)

Die mechanischen Eigenschaften und ihr Verlauf mit dem Legierungsgehalt zeigen, daß der E-Modul bei $107 \times 10^3 \text{ N/mm}^2$ liegt und unabhängig vom Eisengehalt ist. Im Bereich von 0,02 Gew.% Fe bis 0,13 Gew.% Fe sind Bruchdehnung und Bruch-einschnürung kaum vermindert, so daß ein ausgezeichnet umformbarer Werkstoff vorliegt. Die Auftragung der Streckgrenze ($R_{p0,01}$; $R_{p0,02}$; $R_{p0,1}$; $R_{p0,2}$) über dem Eisengehalt läßt deutlich einen Unterschied zwischen den Proben, die im α -Gebiet und denen, die im (α/β)-Gebiet liegen, erkennen. Es ist wahrscheinlich, daß bis zur Löslichkeitsgrenze von 0,05 Gew.% Fe bei 700°C ein Mischkristall-Effekt entsteht. Mit Zunahme des Eisens wird dieser Effekt verstärkt. Oberhalb dieser Löslichkeitsgrenze bleiben die 0,05 Gew.% gelösten Eisens im Ti- α -Mischkristall und die darüber hinausgehenden Fe-Gehalte sammeln sich in der β -Phase.

Schwarze Punkte (Stelle A) in der elektronenmikroskopischen Aufnahme der Abb. 44a+b aus der Meßlänge der Probe der Legierung TiFe_{0,07} (quer zur Verformungsrichtung) sind möglicherweise der β -Phase zuzuschreiben. Die geringe Verformung von 0,01 % hat nur wenige Versetzungen in durch entsprechende Orientierung bevorzugten Körnern hervorgerufen.

Der Mischkristall-Effekt erhöht die Spannung für eine geringe Verformung stärker als die Anteile der β -Phase, da sich zwischen TiFe_{0,01} und TiFe_{0,04} die Streckgrenze $R_{p0,01}$ von 100 N/mm^2 auf 280 N/mm^2 erhöht. Das bei einem Gehalt von 0,07 Gew.% Fe gefundene Minimum der Streckgrenze (Abb. 33a) sollte jedoch nicht auftreten. Da die vermutlichen

Ausscheidungen in der Legierung TiFe_{0,07} elektronenmikroskopisch mit Hilfe von EDAX nicht analysierbar waren, kann keine begründete Erklärung für dieses Verhalten, das sich auch bei Kriechversuchen zeigt, gegeben werden. Man kann jedoch vermuten, daß feine verteilte β -Partikel das Abgleiten bei geringem Umformgrad begünstigen und so die starke Verminderung der Streckgrenze verursachen.

Die Bildung einer oberen und unteren Streckgrenze mit einer Verformungsgeschwindigkeit von bei RT wie bei 250 °C $6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ wird bei allen TiFe-Legierungen beobachtet, während die Proben aus Elektrolyttitan (ca. 0,01 Gew.% Fe) bei der vorgegebenen Verformungsgeschwindigkeit keine Streckgrenze aufweisen.

6.5 Kriechverhalten

(Vergleich mit elektronenmikroskopischen Aufnahmen)

Bereits in früheren Untersuchungen wurde gezeigt, daß die theoretischen, mathematischen Beziehungen zwischen Zeit und Dehnung die Temperaturabhängigkeit des Kriechverhaltens von Titan nicht beschreiben können⁴⁰). Um das Kriechverhalten zu erklären, wird angenommen, daß bei der Luftabkühlung der Proben von der Homogenisierungstemperatur von 700 °C das Eisen bei Legierungen mit mehr als 0,01 Gew.% Fe nicht in Lösung bleibt, sondern sich in Clustern anreichert und dadurch die Versetzungsbewegung behindert. Die Versetzungsstruktur einer Probe aus der Legierung TiFe_{0,03} (Entnahme der Folien quer zur Verformungsrichtung), die nach 20 h Prüfdauer eine bleibende Dehnung von ca. 0,15 % aufwies, ist in Abb. 45a-c (verschiedene Vergrößerungen) und die Versetzungsstruktur einer Probe mit einer bleibenden Dehnung von ca. 1,5 % nach 100 h ist in Abb. 46a-c gezeigt (siehe Kriechkurve Abb. 37a). Es zeigen sich verschiedenartige Versetzungsanordnungen. Die Abb. 45b zeigt ausgebauchte Versetzungsanordnungen, die möglicherweise durch Cluster-

Bildung auf einzelnen Gleitebenen verursacht wurden. Die weitgehend planparallele Anordnung kann sogar auf eine Nah- oder Fernordnung hinweisen. Derartige Versetzungsstrukturen wurden auch bei TiAl-Legierungen und Ti-O-Legierungen mit Anteilen von geordneten-Phasen beobachtet⁽⁶⁶⁾⁽⁶⁷⁾.

Nach einer Dehnung von 1,55 % tritt eine gleichmäßigere Versetzungsverteilung auf (Abb. 46b). Diese Verteilung läßt vermuten, daß bei dieser Verformung mehr als eine Gleitebene in Aktion getreten ist. Es ist wahrscheinlich (Abb. 46c), daß Knoten an Versetzungslinien (Stelle A) und kugelförmige Ausscheidungen in der Matrix (Stelle B) die Versetzungswanderung blockieren können. Die Kriechgeschwindigkeit wird dann sehr gering.

Bei der Probe aus TiFe_{0,03} nimmt im Zeitraum von 100 und 1000 h unter einer Spannung von 239 N/mm² die bleibende Dehnung nur wenig zu. Die Probe mit einem Fe-Gehalt von 0,01 Gew.% dehnt sich unter einer Spannung von 92 N/mm² (100 % von $R_{p0,01,RT}$) nach 1000 h bis 0,11 %. Diese bleibende Dehnung nimmt dann bei weiterer Beanspruchung bis 2000 h nicht mehr merklich zu. Um nach 1000 h Prüfzeit eine bleibende Dehnung von 0,1 % nicht zu überschreiten, muß mit erhöhtem Eisengehalt bis zur Löslichkeitsgrenze bei 0,05 Gew.% Fe bei 700 °C der prozentuale Anteil der Spannung von $R_{p0,01}$ stetig abnehmen, wie die Kriechkurven in Abb. 38 vermuten lassen.

Bei einem Gehalt von 0,07 Gew.% Fe wird wieder unter einer Spannung von 100 % $R_{p0,01,RT}$ eine niedrigere Kriechdehnung beobachtet (Abb. 37a). Dieser Effekt steht in Übereinstimmung mit dem Abfall der Streckgrenze zwischen der Legierung TiFe_{0,07} und TiFe_{0,04}.

Bei 250 °C ist der Verlauf der Kurven ähnlich wie bei 20 °C (Vergleich Abb. 37a und Abb. 39). Die Spannung für eine Dehngrenze 0,1 %/1000 h liegt bis zur Löslichkeitsgrenze bei 700 °C zwischen 25 % und 50 %, von $R_{p0,01,RT}$ gemessen.

Bei dieser Spannung wird das Kriechen schnell blockiert; die Kurven werden flacher und nähern sich bei ca. 500 h einem Dehnwert, der bis zu 1000 h nahezu konstant bleibt.

Bei 400 °C wird bei TiFe_{0,01} bereits bei einer Spannung von 57 % von $R_{p0,01,RT}$ (57 N/mm²) nach 500 h eine bleibende Dehnung von 10 % gemessen. Die Proben aus Titan technischer Reinheit (Werkstoff 2) zeigen unter einer Spannung von 20 % von $R_{p0,01,RT}$ (49 N/mm²) nach 500 h schon eine bleibende Dehnung von ca. 5 %.

7. Zusammenfassung

Eine Flußsäure- und Salpetersäuremischung löst reines Titan besser als andere wäßrige Lösungen. Durch die Zugabe einer wäßrigen Lösung von Ammonium-Acetat zur Bestimmung des Eisens konnte die Bildung einer trüben und undurchsichtigen Lösung vermieden und das Eisen genau analysiert werden. Die photometrische Analyse des Eisengehaltes läßt eine gute Verteilung und Homogenität des Eisens in den Schmelzbarren erkennen. Die Schmelzbarren aus unlegiertem Elektrolyttitan zeigen eine Härte von 107 HV 10. Die Schmelzbarren der TiFe-Legierungen aus Elektrolyttitan besitzen eine Härte, die bei ca. 122 HV 10 liegt. In dem Bereich zwischen 0,02 und 0,13 Gew.% Fe wird deshalb die Härte der Schmelzbarren durch das Eisen innerhalb der Meßgenauigkeit nicht beeinflußt. Nach einem Umformen von 63 % bei Raumtemperatur wurden die Proben im α -Gebiet (Eisengehalt der Proben bis zu 0,04 Gew.% Fe) sowie im $(\alpha+\beta)$ -Gebiet (Eisengehalt der Proben höher als 0,05 Gew.% Fe) bei 700 °C geglüht (Korngröße bei allen Proben 10 μ m). Der Gehalt an Eisen im α -Gebiet erhöht (im Zugversuch) die Streckgrenze $R_{p0,01} - R_{p0,2}$. Die Streckgrenze $R_{p0,01}$ nimmt von ca. 100 N/mm² für die Probe mit 0,01 Gew.% Fe auf 280 N/mm² für die Probe mit 0,04 Gew.% Fe zu. Bei Legierungen, die bei 700 °C im $(\alpha+\beta)$ -Gebiet liegen, geht die Streckgrenze $R_{p0,01}$ zunächst bei der Probe mit 0,055 Gew.% Fe auf einen sehr niedrigen Wert von $R_{p0,01} = 120$ N/mm² zurück, um dann wieder auf 237 N/mm² bei der Probe TiFe_{0,13} anzusteigen.

[illegible]

Da die Kriechfestigkeit bei einer Spannung, die auf $R_{p0,01,RT}$ bezogen wurde, sich bis zu diesem Gehalt an Eisen vermindert, muß man annehmen, daß bei der langsamen Verformung im Kriechversuch ein anderer Mechanismus die Verformung hemmt als bei der raschen Verformung des Zugversuchs.

Da oberhalb eines Gehaltes von 0,05 Gew.% Fe eine starke Verminderung der Streckgrenze $R_{p0,01}$ von mehr als 58 % beobachtet wird, kann man annehmen, daß die bei einer elektronenmikroskopischen Untersuchung bei TiFe0,07 vermutlich feinen Partikel aus dem β -Ti-Mischkristall bestehen, und daß diese starke Verminderung der Streckgrenze mit der Bildung dieser Partikel zusammenhängt. Unter Spannungen, die auf $R_{p0,01,RT}$ bezogen wurden, wird das Kriechverhalten bei 20 °C durch diese Ausscheidungen günstig beeinflusst. Diese Ausscheidungen oder Zustände einer Clusterbildung oder Vorstufen der Ti-Fe-Ausscheidung blockieren offenbar auch bei den Legierungen mit einem Eisengehalt > 0,05 Gew.% die Versetzungsbewegung, z. B. durch Fremdatomwolken, so daß bei einer Spannung von 100 % von $R_{p0,01,RT}$ das Kriechverhalten der Legierung TiFe0,07 dem der Proben ohne Eisenzusatz (TiFe0,01) ähnlich wird, wobei allerdings die Spannung mit 170 N/mm^2 für TiFe0,07 gegenüber 92 N/mm^2 für TiFe0,01 sehr unterschiedlich ist.

Eine obere und untere Streckgrenze wird bei der Probe aus Elektrolyttitan (TiFe0,01) bei RT und bei 250 °C nicht gefunden, während bei anderen Proben (0,02 - 0,03, 0,04 Gew.% Fe) der Streckgrenzen-Effekt auftritt. Je größer der Fe-Gehalt (0,02 - 0,04 Gew.% Fe) wird, desto geringer wird die Differenz zwischen $R_{p0,01}$ und der oberen Streckgrenze R_{eH} . Nach Überschreiten der Löslichkeitsgrenze (TiFe0,07) wird die Differenz wieder groß.

Eine starke Verformung bei einer Verformungsgeschwindigkeit (von $6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$), wie sie bei der Ermittlung der Zugfestigkeit auftritt, überdeckt die Vorgänge bei geringer Verformung, so daß der Einfluß des Eisens auf R_m dann so gering ist, daß innerhalb der Meßgenauigkeit keine Änderung gefunden wird.

Die Ergebnisse zeigen, daß bei großer Differenz zwischen $R_{p0,01}$ und R_{eH} ($> 40\%$) mit einer geringen Verformung (bei Beanspruchung zwischen diesen beiden Kennwerten im Bereich von $R_{p0,01}$) zu rechnen ist. Ist diese Differenz gering ($< 40\%$), so muß man mit einer wesentlich größeren Kriechverformung bei Beanspruchung entsprechend $R_{p0,01}$ rechnen. Diese Aussage gilt nur für Proben, die nach einer Kaltverformung von 63% bei 700°C auf eine Korngröße von ca. $10\ \mu\text{m}$ rekristallisiert wurden. Bei größerem Korndurchmesser von $60\ \mu\text{m}$ (bei 700°C gegläht) wurde für die $1\%/1000\ \text{h}$ -Dehngrenze bei einem Gehalt von $0,05\ \text{Gew.}\% \text{ O}$ und $0,06\ \text{Gew.}\% \text{ Fe}$ für ein $0,5\ \text{mm}$ Blech ein Wert von etwa $180\ \text{N/mm}^2$ gefunden⁵¹⁾, der etwas höher ist als der bei den Rundstäben gemessene Wert ($\sigma = 170\ \text{N/mm}^2$, $\epsilon = \sim 0,2\%$ für TiFe0,07). Die Unterschiede können auf die andere Textur des Bleches gegenüber den Rundstäben zurückgeführt werden. Im β -Gebiet stranggepreßte grobkörnige, bei 650°C geglähte Rundproben mit $0,07\ \text{Gew.}\% \text{ Fe}$ und ca. $0,05\ \text{Gew.}\% \text{ O}$ zeigen dagegen ein ähnliches Kriechverhalten. Nach $1000\ \text{h}$ wurde unter einer Spannung von $185\ \text{N/mm}^2$ eine bleibende Dehnung von $0,2\%$ beobachtet⁶⁹⁾⁷⁵⁾.

Der Einfluß einer Textur ist deshalb in diesem Fall offenbar größer als der Einfluß der Korngröße. Eine Anisotropie der Härte ist bei den stranggepreßten und geglähten Proben nicht meßbar, während bei den Proben aus den TiFe -Legierungen infolge der starken Kaltverformung vor der Glühung bei 700°C , wegen der Vorzugslagen der Basisebene der Kristallite parallel zur Stabachse, die Härte auf der Ebene senkrecht zur Stabachse etwa $15\ \text{HV } 10$ -Einheiten niedriger ist als auf der Fläche parallel zur Stabachse.

Literatur

- 1) McQuillan, A.D.:
An experimental and thermodynamic investigation of the Titanium-Hydrogen-System,
Proc. Roy. Soc. A LONDON 204 (1950) S. 309
- 2) Liu, T.S.; Steinberg, M.A.:
Twinning in single crystals of Titanium, J. Metals, 4
(1952) S. 1043
- 3) Saqel, K.; Zwicker, U.:
Verformungs- und Rekrystallisationstexturen von Titan und Titanlegierungen, Z. f. Metallkunde, 46
(1955) S. 835
- 4) Posi, F.D.; Dube, C.A.; Alexander, B.H.:
Mechanism of plastic flow in Titanium, determination of slip and twinning elements, Trans. AIME, 197
(1953) S. 257
- 5) Tang, K.; Kratochvil, J.; Conrad, H.:
Three dimensional Stress distributions and degree of anisotropy in some hexagonal metals, Scripta Metall., 3 (1969) S. 485
- 6) Raub, I.; Raub, Ch.J.; Roschel, E.:
The α -TiFe solid solution and its superconducting properties, J. Less Common Met., 12 (1967) S. 36
- 7) Matyka, J.; Faudot, F.; Bigot, J.:
Study of Iron solubility in α -Titanium, Scripta Metall., 13 (1979) S. 645
"Titanium 80" Science and Technology, Proc. of the fourth Intern. Conference on Titanium, S. 2941
- 8) Van Thyne, R.J.; Kessler, H.D.; Hansen, M.:
The systems Titanium-Chromium and Titanium-Iron, Trans. ASM, 44 (1952) S. 974
- 9) Odínokova, L.P.; Brusilovskiy, B.A.:
Decomposition of the β -Phase in Titanium-Iron alloys during continuous cooling, Fiz. metal. Metalloved, 31 (1971) S. 713
- 10) Schober, T.:
The Iron-Titanium-Hydrogen System: a transmission Electron Microscope (TEM) Study, Scripta Metall., 13 (1979) S. 107
- 11) Rostoker, W.:
Selected isothermal sections in the Titanium-Rich corners of the systems TiFe-O, Ti-Cr-O and Ti-Ni-O, Trans. AIME, 203 (1955) S. 113

- 11 Ence, E.; Margolin, H.:
Re-examination of Ti-Fe and TiFe-O; phase relations,
Trans. AIME, 206 (1956) S. 572
- 12 Worner, H.W.:
The constitution of Titanium-rich alloys of iron
and Titanium, J. Metals, 79 (1951) S. 173
- 13 Margolin, H.; Nielsen, J.P.:
Titanium Metallurgy, Modern materials advances in
development and application, Academic press,
New York and London (1960) 2, S. 225
Ref. in U. Zwicker: Titan und Titanlegierungen,
Springer Verlag (1974) S. 222
- 14 Mc. Kinley, T.D.:
Effect of impurities on the hardness of Titanium,
J. Electrochem. Soc., 103 (1956) S. 561
- 15 Kusamichi, H.; Tokuda, S.; Nishimura, T.; Toda, H.:
Study on impurity elements contained in commercially
pure titanium for the chemical industries,
Kobe Steel-Works Engineering Reports, 14 (1964) Nr. 3
- 16 Jaffee, R.I.; Ogden, H.R.; Maykuth, D.J.:
Alloys of Titanium with Carbon, Oxygen and Nitrogen,
Trans. AIME, 188 (1950) S. 1261
- 17 Finlay, W.L.; Snyder, J.A.:
Effects of three Interstitial solutes (Nitrogen,
Oxygen and Carbon) on the mechanical properties of
high purity alpha Titanium, Trans. AIME, 188
(1950) S. 277
- 18 Zwicker, U.:
Titan und Titanlegierungen, Reine und angewandte
Metallkunde in Einzeldarstellungen, Band 21,
Springer Verlag, Berlin (1974) S. 220
- 19 Bungardt, K.; Rüdinger, K.:
Rekristallisationsverhalten von Titan,
Metall, 14 (1960) S. 988
- 20 Naka, S.; Penelle, P.; Valle, R.; Lacombe, P.:
Rekristallisation texture development in a commercial
purity Titanium thin sheet,
Science technology and Application of Titanium, Proc.
of the fourth International Conference on Titanium
"Titanium 80" Tome 2, S. 955
- 21 Reinbach, R.:
Über die Rekristallisation von Titan und ihre Beein-
flussung durch Legierungszusätze, Z. f. Metallkunde, 51
(1960) S. 24

- 23) Reinbach, R.; Nowikow, A.:
Beeinflussung der Rekristallisation des Titans durch
Legierungszusätze, Z. f. Metallkunde, 47
(1956) S. 583
- 24) Ruchel, P.:
Der Einfluß von Einlagerungselementen und Rekristalli-
sation auf die ausgeprägte Streckgrenze von Titan,
Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (1971)
- 25) Hu, S.; Cline, R.S.:
Mechanism of reorientation during recrystallisation of
polycrystalline Titanium, Trans. AIME, 242 (1968) S. 1013
- 26) Dunkerley, F.J.; Pledger, F.; Damiano, V.;
Fulton, J.:
Grain-Growth and recrystallisation characteristics of
Zirconium, Trans AIME, 191 (1951) S. 1003
- 27) Okasaki, K.; Conrad, H.:
Recrystallization and grain growth in Titanium:
characterisation of the structure,
Trans. AIME, 3 (1972) S. 2411
- 28) Cottrell, H.A.:
Theory of brittle fracture in steel and similar metals,
Trans. AIME, 212 (1958) S. 192
- 29) Fisher, J.C.:
On the strength of solid solution alloys,
Acta Metall., 2 (1954) S. 9
- 30) Schoeck, G.:
Mazing Dislocations and solute Atoms,
Phy. Rev., 102 (1956) S. 1458
- 31) Schoeck, G.; Seeger, A.:
The flow stress of Iron and its dependence on impurities,
Acta Metall., 7 (1959) S. 469
- 32) Houdremont, E.:
Handbuch der Sonderstahlkunde,
Springer Verlag Berlin (1956) S. 195
- 33) Köster, W.; Speidel, M.:
Der Einfluß der Temperatur und der Korngröße auf die
ausgeprägte Streckgrenze von Kupferlegierungen,
Z. f. Metallkunde, 56 (1965) S. 585
- 34) Conrad, H.; Okasaki, K.; Gadgil, V.; Jon, M.:
Dislocation structure and the strength of Titanium
Elektr. mikroskopie and structure of materials,
University of California (1972) S. 438

- 35) Gupta, D.; Weinig, S.:
The dislocation-Oxygen interaction in alpha-Titanium
and its effect on the ductile-to-brittle transition,
Trans. AIME, 215 (1959) S. 209
- 36) Feng, C.; Elbaum, C.; Winegard, W.C.:
The effect of Oxygen on the tensile properties
of Titanium, Trans. AIME, 215 (1959) S. 632
- 37) Jones, R.L.; Conrad, H.:
The effect of grain size on the strength of α -Titanium
at room temperature, Trans. AIME, 245 (1969) S. 779
- 38) Rosi, F.D.; Perkins, F.C.:
Mechanical properties and strain aging effects in
Titanium, Trans. ASM, 45 (1953) S. 973
- 39) Warda, R.D.; Fidleris, V.; Teghtsoonian, E.:
Dynamic strain-aging during creep of α -Zr.,
Trans. AIME, 4 (1973) S. 1201
- 40) Kiessel, W.R.; Sinnott, M.J.:
Creep properties of commercially pure Titanium,
Trans. AIME, 197 (1953) S. 331
- 41) de Paula E. Silva, E.; Com-Nougué, J.;
Beranger, G.:
Mise en évidence d'un durcissement induit par le
vieillissement après déformation dans le Zirconium- α ,
C.R. Acad. Sc. Paris, 272 (Serie C) (1971) S. 180
- 42) de Paula E. Silva, E.; Com-Nougué, J.;
Béranger, G.; Lacombe, P.:
Relation entre la cinétique après déformation du
Zirconium- α et la diffusion anisotrope de l'oxygène
à courte distance, Scripta Metall., 5 (1971) S. 795
- 43) Turner, N.G.; Roberts, W.T.:
Dynamic strain-ageing in Titanium,
J. Less Common Metals, 16 (1968) S. 37
- 44) de Paula E. Silva, E.; Com-Nougué, J.; Béranger, G.;
Lacombe, P.:
Influence des éléments interstitiels (oxygène) et
substitutionnels (Fer) sur le vieillissement après
déformation ("strain-ageing") à diverses températures
du Zirconium peu allié,
14. colloque de Metallurgie, Saclay, juin 1971 S. 269
- 45) Andrade, E.N. da. C.:
On the viscous Flow in Metals and allied phenomen,
Proc. Roy. Soc. (London), A 84 (1911) S. 1

- 46) Dorn, J.E.:
Mechanical behavior of materials at elevated temperatures, University of California, Engineering Extension Series (1961), New York S. 79
- 47) Adenstedt, H.:
Creep of Titanium at Room Temperature, Metal Progress, 56 (1949) S. 658
- 48) Knorr, W.; Scholl, H.:
Eigenschaften von Titan im Hinblick auf die Anwendung im Druckbehälterbau, Techn. Überwachung, 2 (1961) S. 401
- 49) Scholl, H.; Knorr, W.:
Zum Kriechverhalten des Titans, Acta Metall., 9 (1961) S. 61
- 50) Luster, D.R.; Wentz, W.W.; Kaufmann, D.W.:
Creep properties of Titanium, Materials and Methods, 37 (1953) S. 100
- 51) Zwicker, J.; Hauner, F.:
Beitrag zur Orientierungsabhängigkeit des Verformungs-Kriech- und Bruchverhaltens von Titanblech technischer Reinheit, Metall, 35 (1981) S. 1242
- 52) Smithmeyer, F.C.; Milberger, P.J.:
Creep in Titanium - 78°C + 148°C , J. Metals, 20 (1968) S. 861
- 53) Kalkbrenner, E.:
Kriechen und elastische Nachwirkung von Reintitan, Metall, 23 (1969) S. 424
- 54) Sévêrac, C.; Quesné, C.; Lacombe, P.:
Comportement mécanique en traction et en fluage du titane commercial T40 entre 25°C et 600°C , J. Less Common Metals, 56 (1977) S. 253
- 55) Sévêrac, C.; Deslandes, B.; Reyes, A.; Quesné, C.; Lacombe, P.:
Etude du comportement au fluage du titane de pureté commerciale entre 25°C et 400°C . Rôle des impuretés et/ou des éléments d'alliages. J. Less Common Metals, 69 (1980) S. 237
- 56) Lehrstuhl Werkstoffwissenschaft (Metalle) der Universität Erlangen-Nürnberg,
Titan und Titanlegierungen, Unterlagen zum Fortbildungspraktikum 19. - 21. März 1980 S. 1/9
- 57) Menis, O.; Rains, T.C.:
Extraction and flame photometric determination of Iron, Analytical Chemistry, 32 (1960) S. 1837

- 58 Welz, B.:
Atom-Absorption-Spektroskopie,
Verlag Chemie (1963) S. 303
- 59 Slavin, W.:
Atomic Absorption Spektroskopie,
Chemical Analysis Band 25, Interscience Publishers
New York (1968) S. 115 + S. 178
- 60 Seith, W.; Ruthardt, K.:
Chemische Spektralanalyse, Anleitungen für die
chemische Laboratoriumspraxis (Band I),
Springer Verlag, Berlin (1970) S. 121
- 61 Kayser, H.; Ritschl, R.:
Tabelle der Hauptlinien der Linienspektrum aller
Elemente, Springer Verlag, Berlin (1939) S. 208
- 62 Brown, E.G.; Hayes, T.J.:
The determination of Iron in delusted rayon,
Analyt. Chim. Acta, 7 (1952) S. 324
- 63 Norwitz, G.; Codell, M.:
Colorimetric determination of Iron in Titanium alloys,
Analyt. Chim. Acta, 11 (1950) S. 350
- 64 Koch, O.G.; Koch-Dedic, G.A.:
Handbuch der Spurenanalyse, Band I,
Springer Verlag, Berlin (1974) S. 696
- 65 Fries, J.; Getrost, H.:
Organische Reagenzien für die Spurenanalyse,
E. Marck, Darmstadt (1977) S. 124
- 66 Blackburn, M.J.; Williams, J.C.:
Strength, deformation modes and fracture in
Ti-Al-alloys, Trans. ASM 62 (1969) 398
- 67 Blackburn, M.J.; Williams, J.C.:
Metallurgical aspects of the stress corrosion
cracking of Ti-alloys,
Report Boeing Sc. Res. Lab., Presented at:
Fundamental Aspects of stress-corrosion cracking,
Ohio State Univ. 11. - 15. 9. 67 (aus 19)
- 68 Hornbogen, E.:
Über den Beginn der Ausscheidung aus übersättigten
Mischkristallen, Z. f. Metallkunde, 56 (1965) S. 133
- 69 Zwicker, U.:
Eigenschaften von Titan und Titanlegierungen, die zu
Blech verarbeitet werden können, Z. Blech 6 (1959) S. 860
- 70 Churchman, A.T.:
The yield phenomena, kink bands and geometric softening
in Titanium crystals, Acta Met., 3 (1955) S. 22

- 71) Lacombe, P.:
Influence de l'environnement et de la structure
métallurgique sur le comportement au fluage des
métaux et de leurs alliages,
11. colloque de Metallurgie, Saclay, juin 1967 S. 1
- 72) Naumann, H.C.:
Die Bestimmung von Eisen in Titanlegierungen,
Metall, 27 (1973) S. 247
- 73) York, J.M.; McMullen, W.D.:
Effect of α -phase morphology on mechanical properties
of commercial purity titanium,
Metal. Science, 17 (1983) S. 81
- 74) Shimasaki, K.; Ono, K.; Tsuruno, T.:
Relation between Brinell Hardness of Titanium and
impurities (O₂, Fe, N and C)
"Titanium 80" Science technology and application of
Titanium, Proc. of the fourth International Conference
on Titanium, S. 1131
- 75) Wincierz, P.; Drefahl, K.; Zwicker, U.; Delarbre, P.:
200.000 h Creep Properties of Titanium Samples
produced from Elektrolytic Titanium and Sponge Material
and of TiAl6V4 Alloy at 20 °C
Proc. of 5. Int. Ti.Conf. München, demnächst

Tabelle 1 : Analysen der zur Legierungsherstellung verwendeten Werkstoffe.

Elektrolyttitan (geschmolzen)

Element	Fe maxi	N maxi	H maxi	C	O maxi	Ti
Gew.-%	0,010	0,001	0,001	n.b.	0,070	Rest

Elektrolyteisen (Werksanalyse)

Element	O	N	Cr	Pb	Co	Ni	Sn	Mn, Si C, P, S, Cu	Fe
Gew.-%	0,03	0,03	0,02	0,001	0,002	Spur	0,005	0,005	99,9

Tabelle 2 : Vergleich der Fe-Bestimmung am Anfang und am Ende des Schmelzbarrens aus Elektrolyttitan.
(120g , $\varnothing$ 17mm)

Gew.-% Fe Legierung	Photometrie		Spektralanalyse (SPA)	
	Anfang	Ende	Anfang	Ende
Ti	0,021	0,022	0,027	0,007
Ti+0,06% Fe	0,083	0,084	0,077	0,084
Ti+0,12% Fe	0,140	0,148	0,136	0,143

Tabelle 3 : Eisenbestimmung, Benennung und Prüfverfahren der Einzelkornen aus Bleistiftkathoden

Legierung	Schmelz- barren Nr.	Eisengehalt (Gew. %)		Sauerstoff- gehalt (Gew. %)	HV 10		Vorbehandlung	Prüfver- fahren
		Anfang	Ende		Anfang	Ende		
TiFe 0,01	3579	0,009	0,010	0,044 ^{+0,002} -0,002	105 ⁺⁴ -4	105 ⁺⁵ -5	Kalibergewalzt bei 700°C (66s)	X
	3580	0,009	0,010	n.b.	n.b.	n.b.	Rundgehämert bei Raumtemperatur (6s) geglut bei 700°C	XX
	3746	0,009	0,009	n.b.	107 ⁺⁵ -5	107 ⁺⁷ -7		XX
TiFe 0,02	3731	0,019	0,020	n.b.	122 ⁺³ -3	121 ⁺⁵ -5		X
	3732	0,021	0,020	n.b.	121 ⁺⁴ -4	120 ⁺⁶ -6		XX
TiFe 0,03	3733	0,032	0,033	0,062 ^{+0,001} -0,001	126 ⁺⁴ -2	126 ⁺³ -2		X
	3734	0,032	0,031	n.b.	122 ⁺² -4	123 ⁺⁵ -4		XX
TiFe 0,04	3697	0,045	0,046	n.b.	120 ⁺³ -3	120 ⁺⁵ -5		XX
	3745	0,040	0,040	n.b.	121 ⁺³ -5	121 ⁺⁴ -5		XX
TiFe 0,05	3771	0,053	0,053	n.b.	122 ⁺³ -3	123 ⁺³ -2		XX
	3772	0,048	0,046	n.b.	122 ⁺⁴ -3	123 ⁺² -5	gew. 600°C, kgh., gegl. 600°C	
TiFe 0,06	3773	0,058	0,060	n.b.	122 ⁺⁴ -4	122 ⁺⁵ -5		XX
	3581	0,069	0,068	0,038 ^{+0,012} -0,006	114 ⁺⁴ -4	115 ⁺⁴ -5	gew. 700°C, kgh., gegl. 700°C	X
TiFe 0,07	3582	0,069	0,068	n.b.	122 ⁺³ -3	123 ⁺³ -3		XX
	3774	0,068	0,068	n.b.	123 ⁺³ -3	124 ⁺² -3	gew. 600°C, kgh., gegl. 600°C	
TiFe 0,13	3583	0,125	0,125	n.b.	120 ⁺⁵ -4	123 ⁺² -3		X
	3584	0,133	0,131	0,049 ^{+0,002} -0,002	122 ⁺³ -3	121 ⁺⁴ -5	gew. 700°C, kgh., gegl. 700°C	XX

XX=Kriech- und Zugversuch X=Kornwachstum und Rekristallisation

Tabelle 4 : Einfluß von Titan auf die Fe-Bestimmung
durch die Photometrie.

Werkstoff	Extinktion	Differenz der Extinktion
Ti (Elektrolyt- titan)	0,103	$\Delta = 0,117$
Ti+ 50 µg/ml Fe	0,222	
Blindwasser	0,006	$\Delta = 0,116$
Blindwasser + 50 µm/ml Fe	0,122	

Tabelle 5 : Anlieferungszustand, Eisengehalt und Behandlung von Titan technischer Reinheit (Wst 3.7025 nach DIN 17862)

Werkstoff	Anlieferungs- zustand	HV 10 Quer- schliff	Eisen- gehalt (Gew.%)	Vorgluhung	Verformung auf ϕ	Umformgrad Walzen bei 700°C	Umformgrad kh bei RT	Glühung (Korngröße ca. 10 μ m)
Werkstoff 1	Lieferung 23.06.69 ϕ 20 mm Abb. 18	118 ⁺⁶ -2	0,025	600°C 100h/H ₂ O 700°C 14h/H ₂ O	ϕ 10,5		72%	600°C/30min./ Luft
Werkstoff 2					ϕ 10,5		72%	700°C/90sek./ Luft
Werkstoff 3	05.04.79 ϕ 30 mm Abb. 19	120 ⁺⁴ -6	0,040	—	ϕ 10,5	66%	63%	600°C/35min./ Luft

* kh = kalthämmern

Tabelle 6 : Mechanische Eigenschaften von Titan
technischer Reinheit.
(Wst 3.7025 nach DIN 17862)

	Werkstoff 1	Werkstoff 2	Werkstoff 3
HV 10	125^{+2}_{-4}	133^{+3}_{-2}	126^{+2}_{-1}
Rp0,01	253	264	242
Rp0,02	264	273	266
R _{EH}	269	286	248
R _{EL}	264	284	258
R _m	404	425	372
A ₅ (%)	41	39	37
Z (%)	68	66	76
E	104000	106500	104900

Titan 1 und Titan 2 : Probe M6, d₀ = 3mm

Titan 3 : Probe M10, d₀ = 4,5mm

Rp0,01, Rp0,02, R_{EL}, R_{EH}, R_m und E in N/mm²

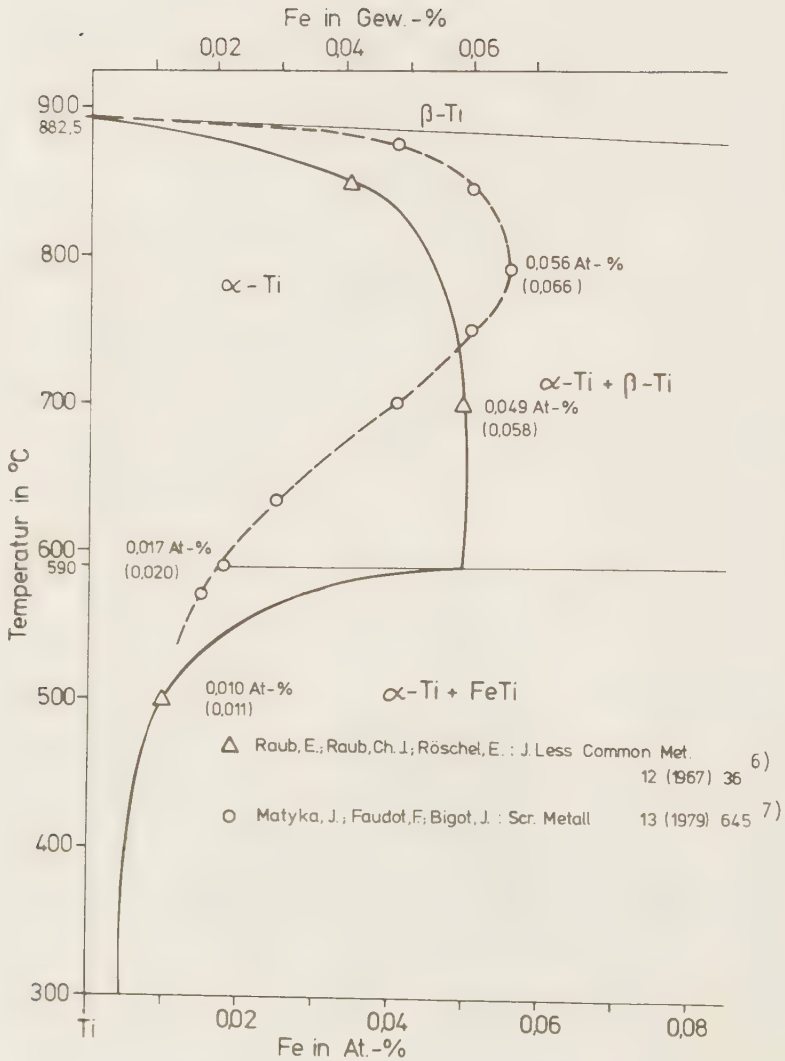


Abb. 3a: Titanseite des binären Zustandsdiagramms Titan-Eisen.

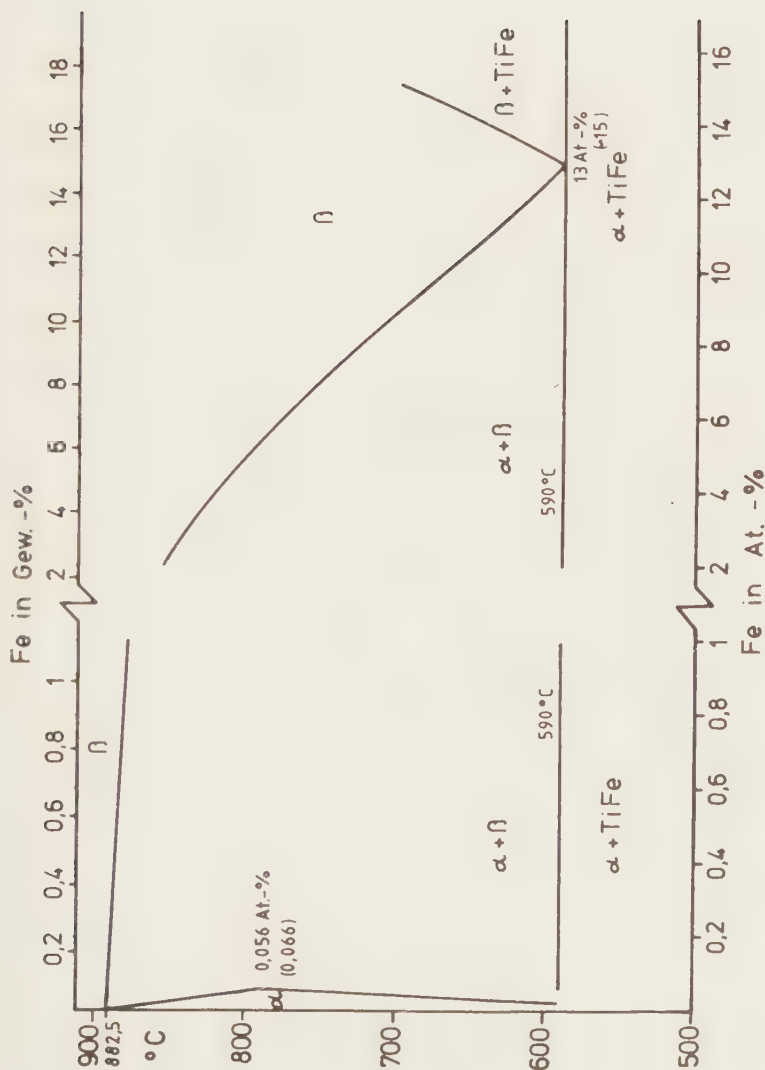


Abb. 3b : Zustandsschaubild Titan-Eisen ⁹⁾

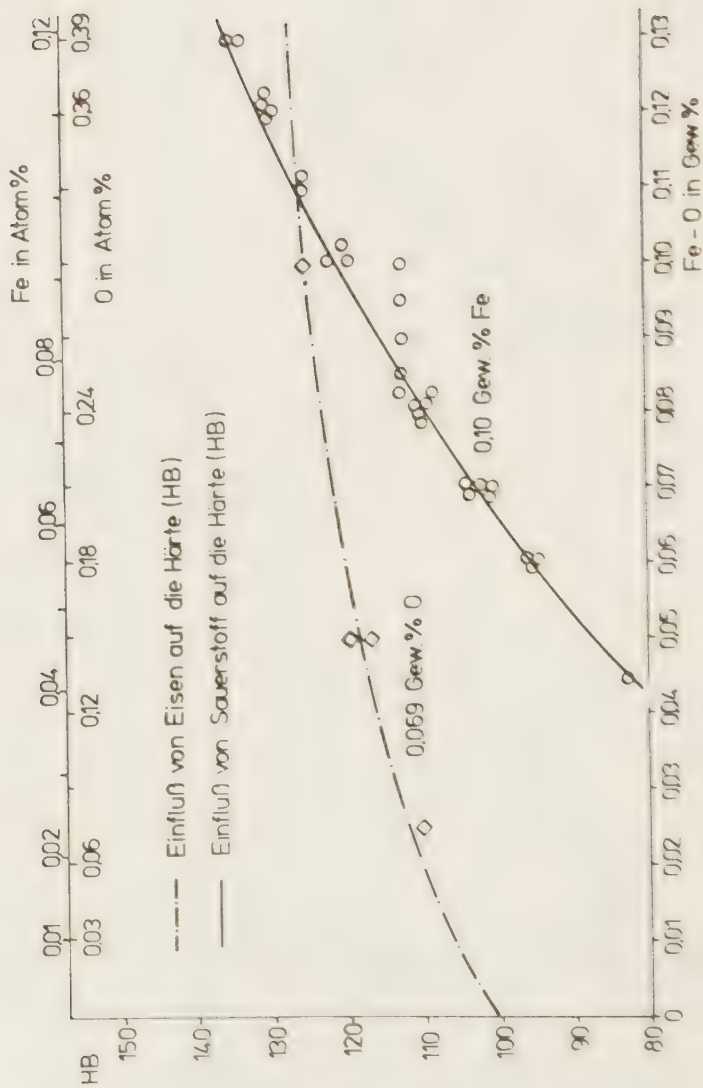


Abb. 4. Einfluss des Sauerstoff- und Eisen auf die Härte von Fe-O-Legierungen
(Schmelzkörper 100g)

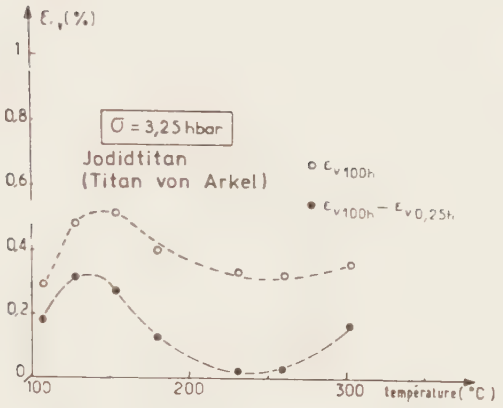


Abb. 5a : Plastische Verformung von Jodidtitan unter einer Spannung von 32,5 N/mm² nach 100 h und nach Abzug der Kriechdehnung der ersten 15 min. 55)

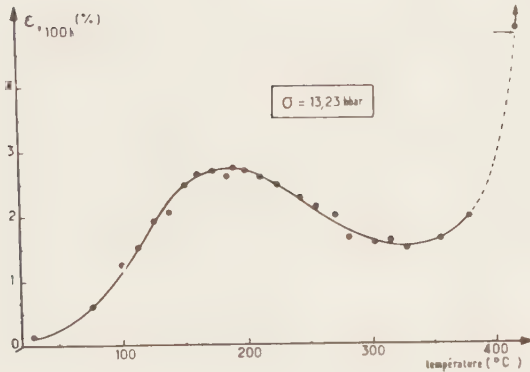


Abb. 5b : Plastische Verformung von Titan technischer Reinheit unter einer Spannung von 132 N/mm² nach 100 h. 55)

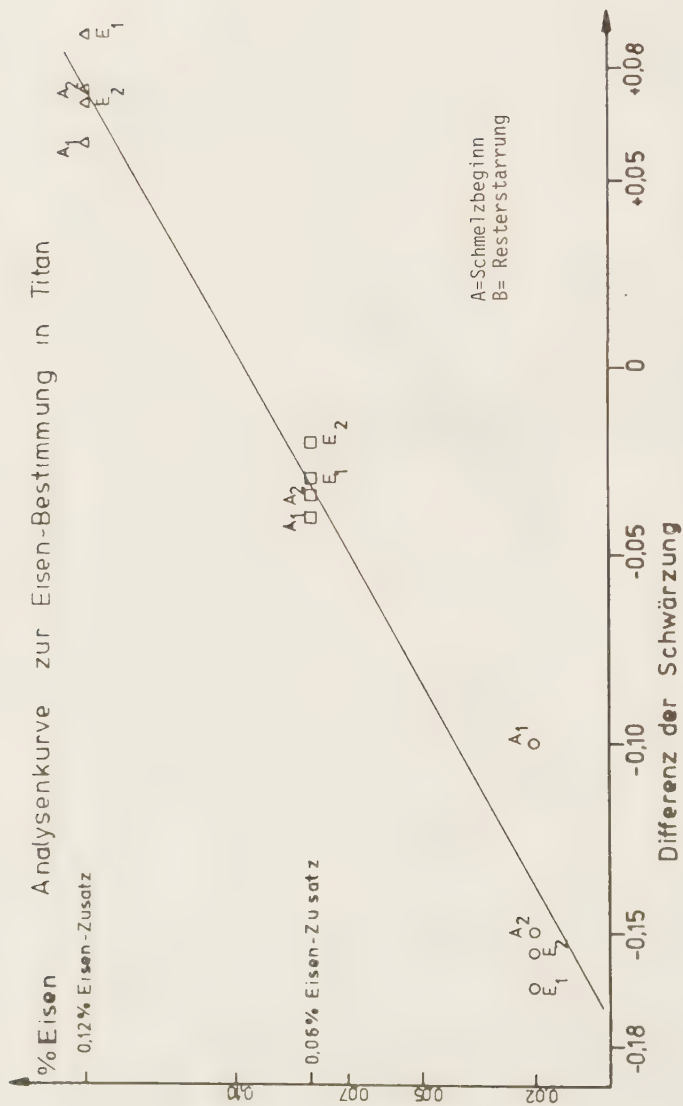


Abb. 6 : Eisenbestimmung der Legierung aus Titan durch die Spektralanalyse-Methode

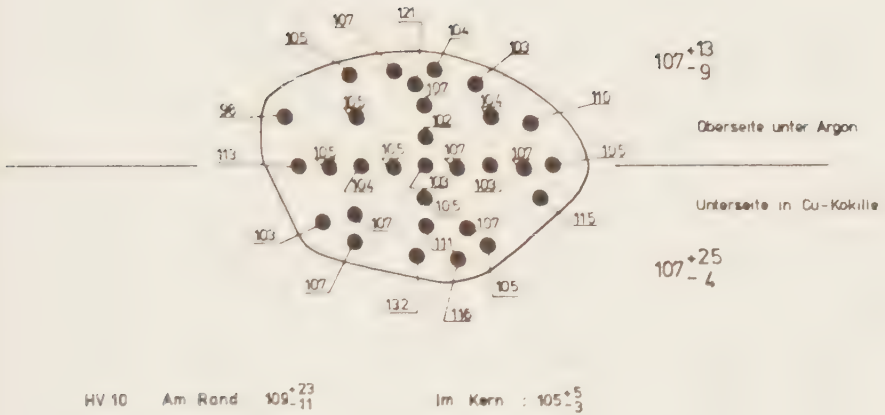


Abb. 7a : Schema der Vickershärteverteilung auf einem Schmelzbarren aus Elektrolyttitan ohne Eisenzusatz.

Werkstoff: TiFe 0,13 (aus Elektrolyttitan)

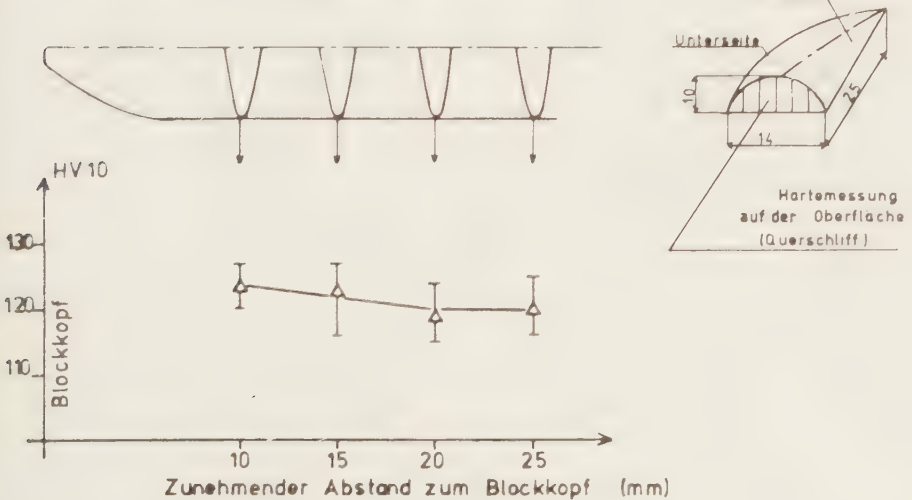


Abb. 7b : Härte bei verschiedenem Abstand vom Blockkopf.

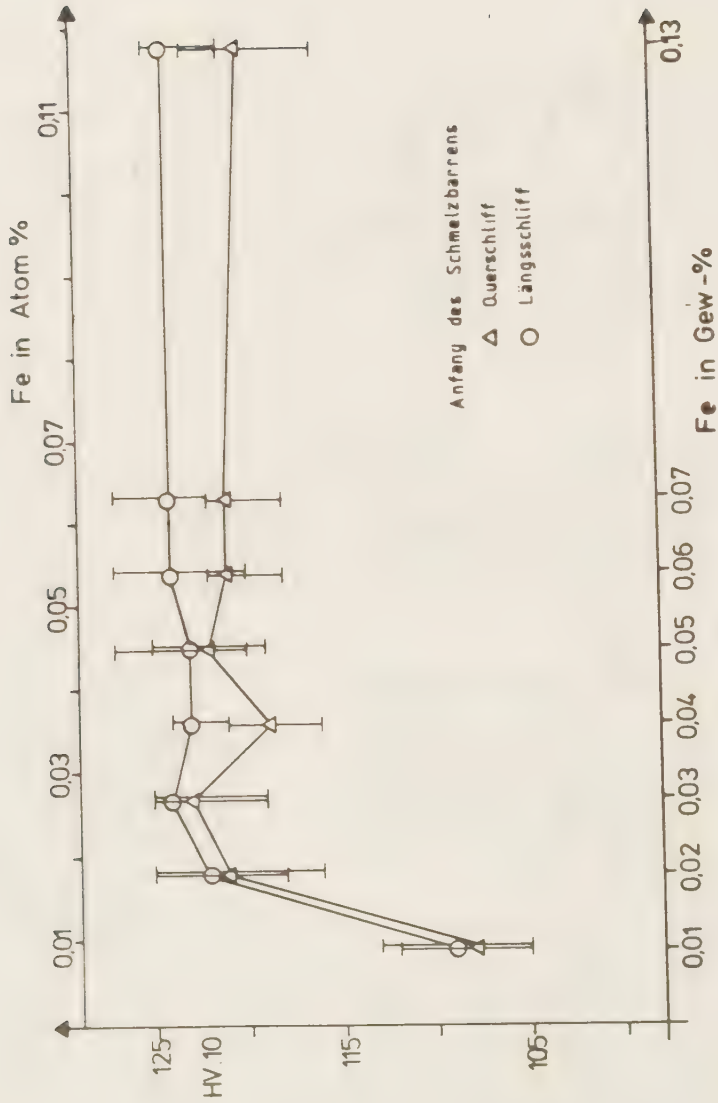


Abb. 8 : Einfluß von Eisen auf die Härte HV 10 von Schmelzbarren aus Elektrolyttitan (jeweils Streuung aus 5 Messungen).

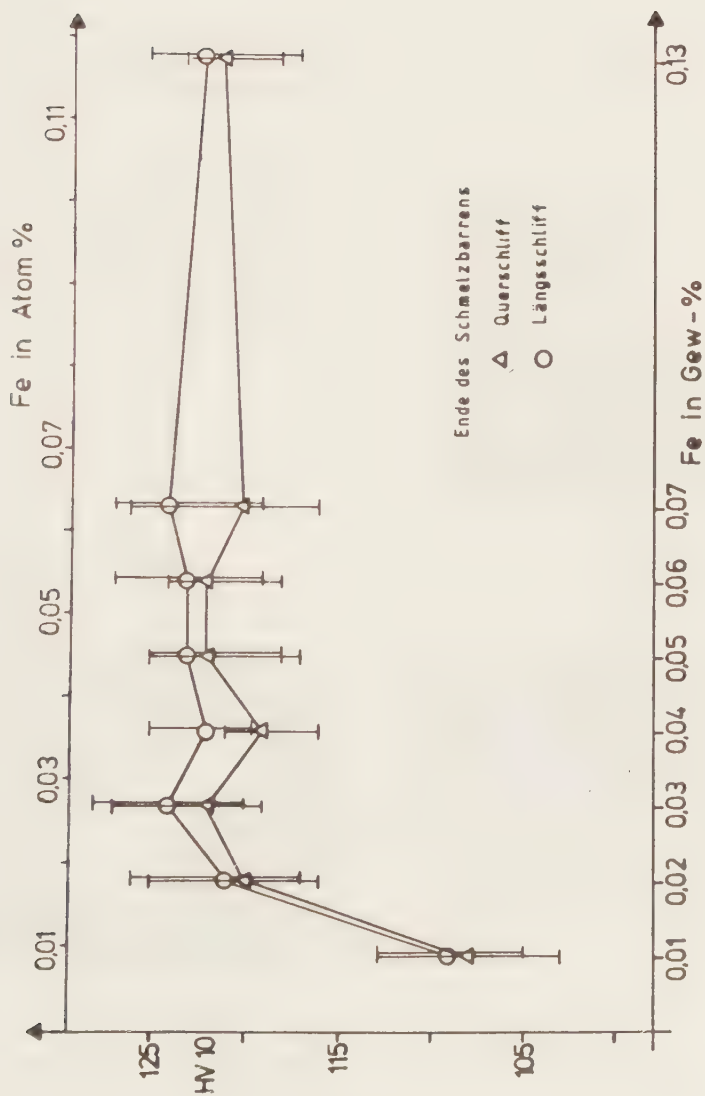


Abb. 9 : Einfluß von Eisen auf die Härte HV 10 von Schmelzbarren aus Elektrolyttitan (jeweils Streuung aus 5 Messungen).

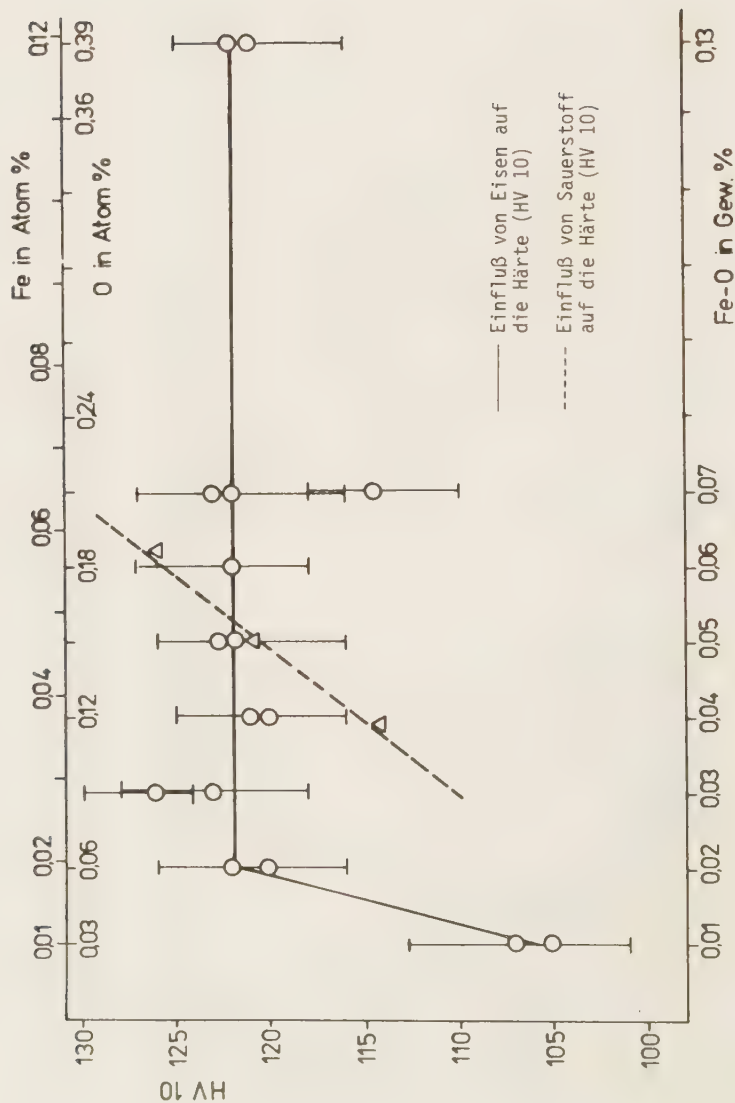


Abb. 10 : Einfluß von Eisen und Sauerstoff auf die Härte HV 10 (Mittelwert aus 5 Messungen) von Schmelzbarren aus Elektrolyttitan.

Abb. 11-13 : Gefüge von Schmelzbarren der Legierungen
TiFe aus Elektrolyttitan.
Querschliffe durch Anfang der Schmelzbarren.



Abb. 11a : TiFe 0,01
Hellfeld geätzt
(2% HF + 3% HNO₃ in H₂O)



Abb. 11b : TiFe 0,01
Ätzung: 60% KOH+32% H₂O₂
in H₂O

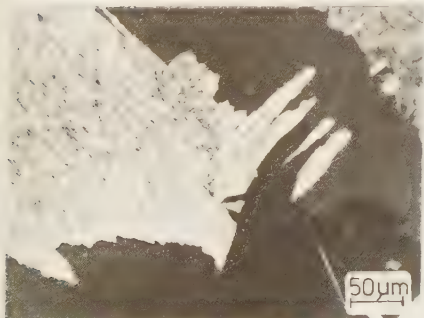


Abb. 12 : TiFe 0,07
Polarisiertes Licht
Ätzung: 60% KOH+32% H₂O₂
in H₂O

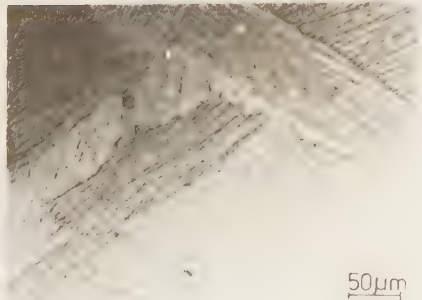


Abb. 13 : TiFe 0,13
Hellfeld geätzt
(KOH + H₂O₂ in H₂O)

Abb. 14-16 : Elektrolytitan nach Kaltberwalzen bei 1000°C
auf $\varnothing$ 10,2 mm. Gefüge des warmgewalzten und zerschenge-
glanten Zustandes
Ätzung : 60% KOH + 32% H₂O₂ in H₂O
Querschliffe

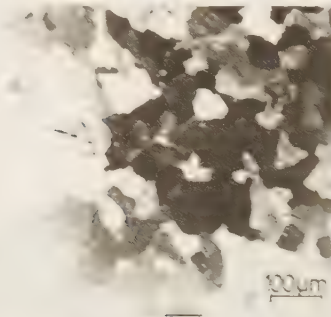


Abb. 14 : TiFe 0.01

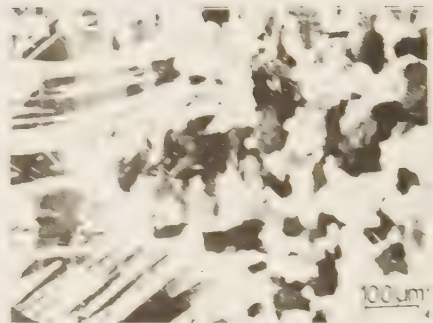


Abb. 15 : TiFe 0.01

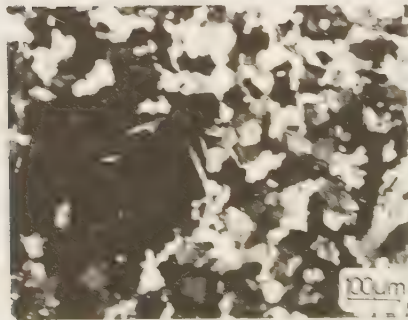


Abb. 16 : TiFe 0.13

Abb. 17a und 17b : Gefüge einer 63%igen Kaltumformung (Abb. 17a) und anschließender Glühung (Abb.17b) von einem Schmelzbarren mit 0,02 % Eisen(Querschliiff)

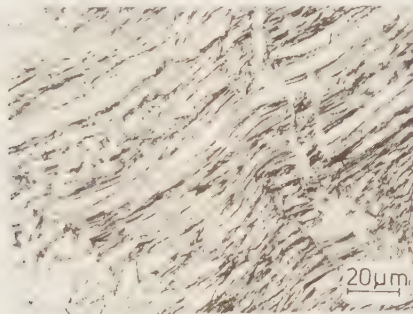


Abb. 17a : Gefüge nach Rundhämmern bei Raumtemperatur (Umformgrad 63 %)

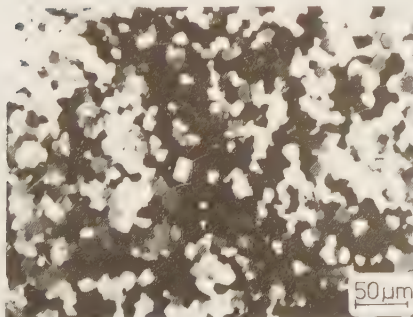


Abb. 17b : Gefüge des kaltgehämmerten Werkstoffes nach einer Wärmebehandlung von 500°C/5min./Wasser +700°C/30min./Wasser

Abb. 18-22 : Gefüge von Titan technischer Reinheit nach Verformung und Glühung. Querschliffe

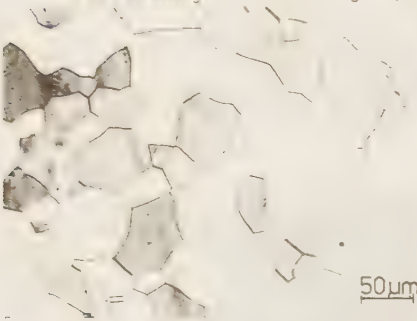


Abb. 18 : Anlieferungszustand
(Werkstoff 1 und Werkstoff 2)

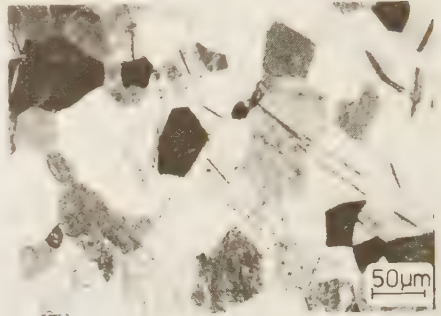


Abb. 19 : Anlieferungszustand
(Werkstoff 3)

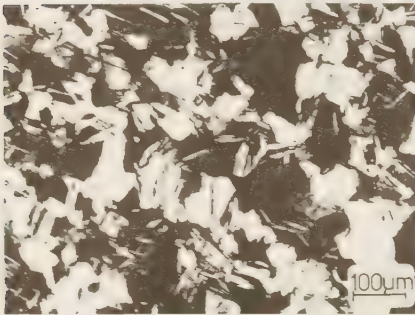


Abb. 20 : Werkstoff 3 nach
Kaliberwalzen bei 700°C
Umformgrad : 66%

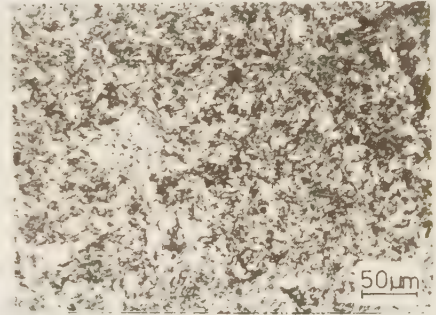


Abb. 21 : Werkstoff 3 nach
Kaliberwalzen bei 700°C (66%)
+ Rundhämmern bei RT (63%)

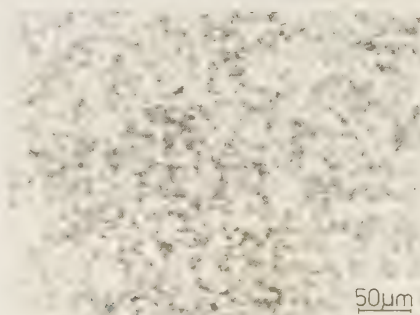


Abb. 22 : Werkstoff 3 nach
Kaliberwalzen bei 700°C + Rund-
hämmern bei RT (63%) + 600°C/30min./Luft

Abb. 23 und 24 : Gefüge der Legierungen TiFe 0,01 und TiFe 0,13 aus Elektrolyttitan, nach Kaliberwalzen bei 700°C + Rundhämmern bei RT + Glühung $500^{\circ}\text{C}/30\text{min.}/\text{Luft}$.
Querschliff

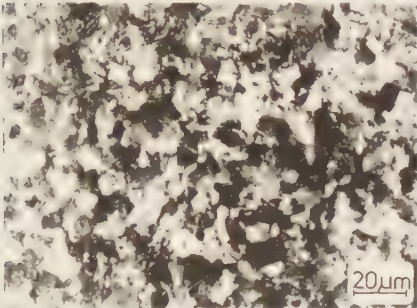


Abb. 23 : TiFe 0,01



Abb. 24 : TiFe 0,13

Abb. 25a und 25b : Gefüge der Legierung TiFe 0,02 aus Elektrolyttitan, nach kaliberwalzen bei 700°C + Rundhämmern bei RT + Glühung bei $700^{\circ}\text{C}/45\text{sek.}/\text{Luft}$.

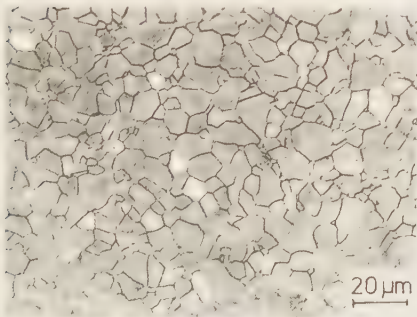


Abb. 25a : Quer zur
Stangenachse

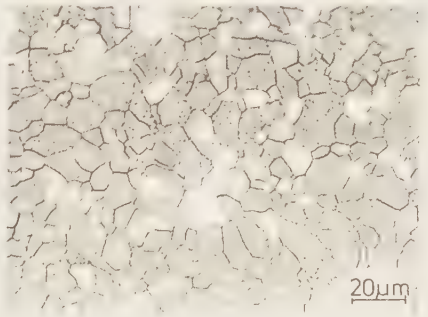


Abb. 25b : Längs zur
Stangenachse

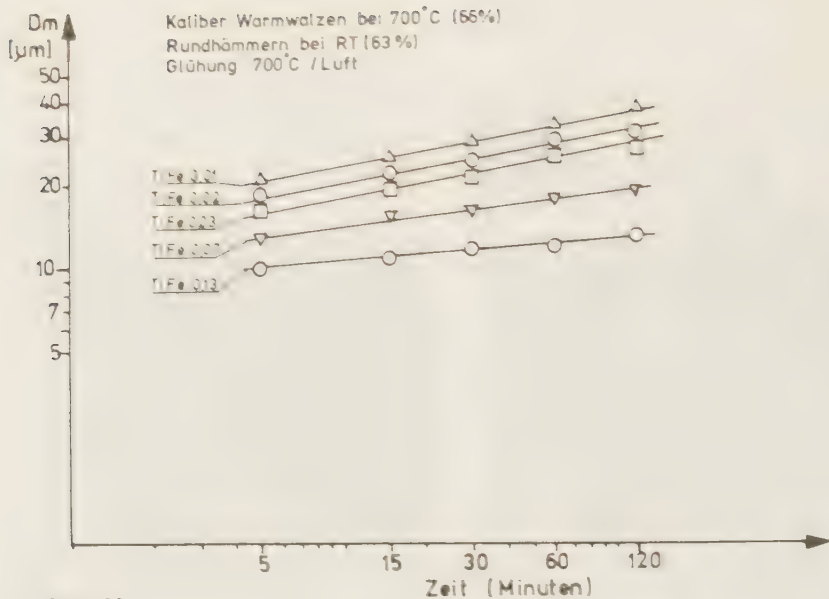


Abb. 26

Abb. 26 und 27 : Mittlere Korndurchmesser (log. Maßstab) gegenüber der Glühzeit (log. Maßstab) für die verschiedenen Legierungen bei 700°C (Abb. 26) und 600°C (Abb. 27)

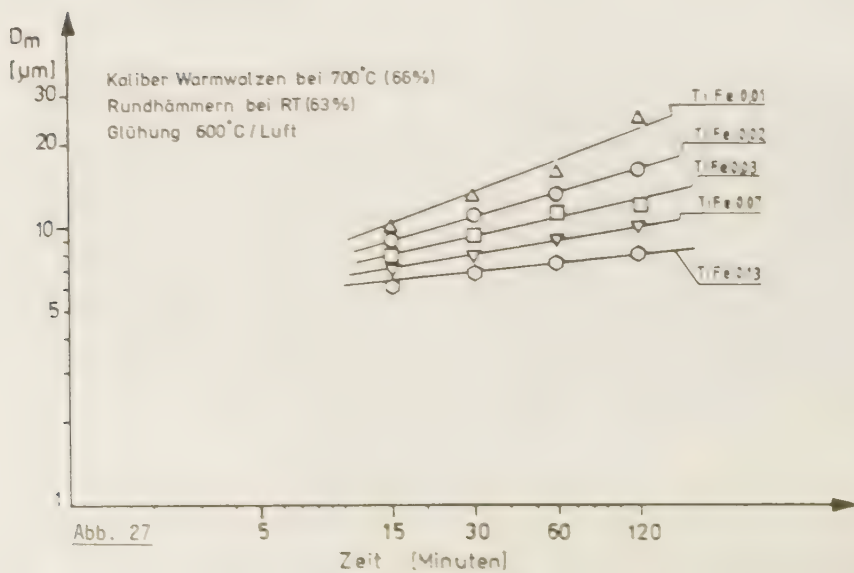


Abb. 27

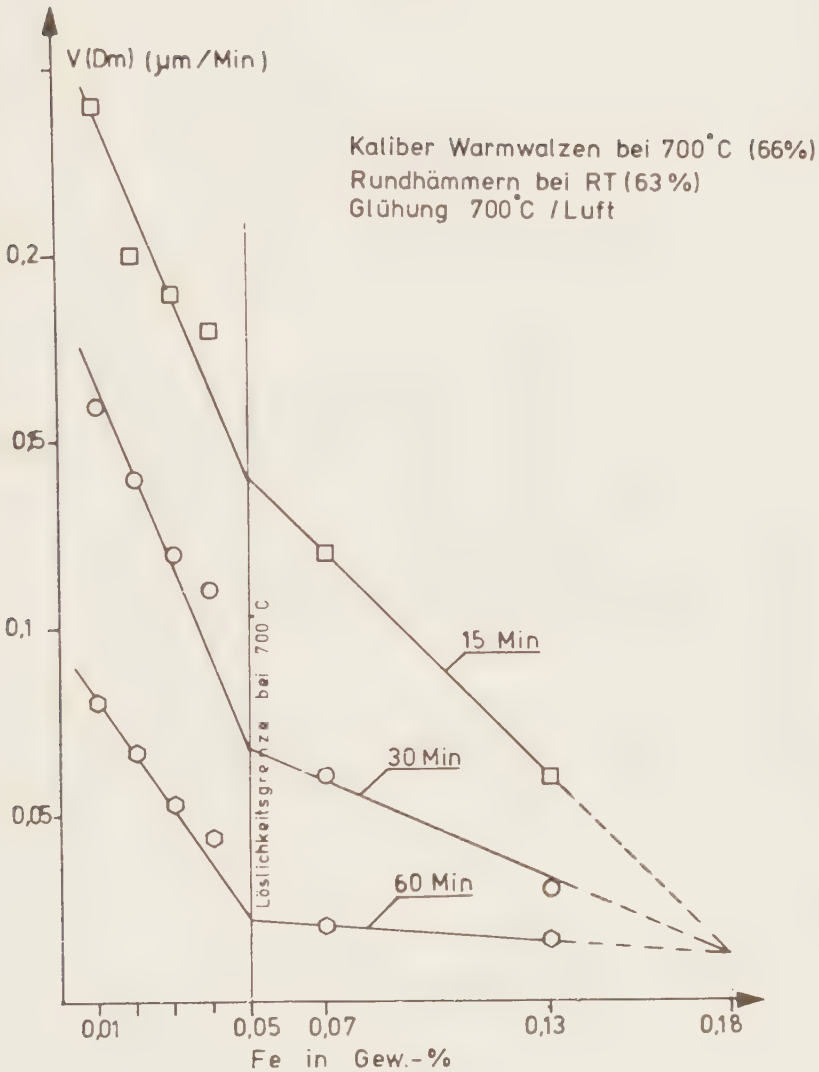


Abb. 28 : Änderung der Korngröße in Abhängigkeit vom Eisengehalt nach verschiedener Glühzeit.

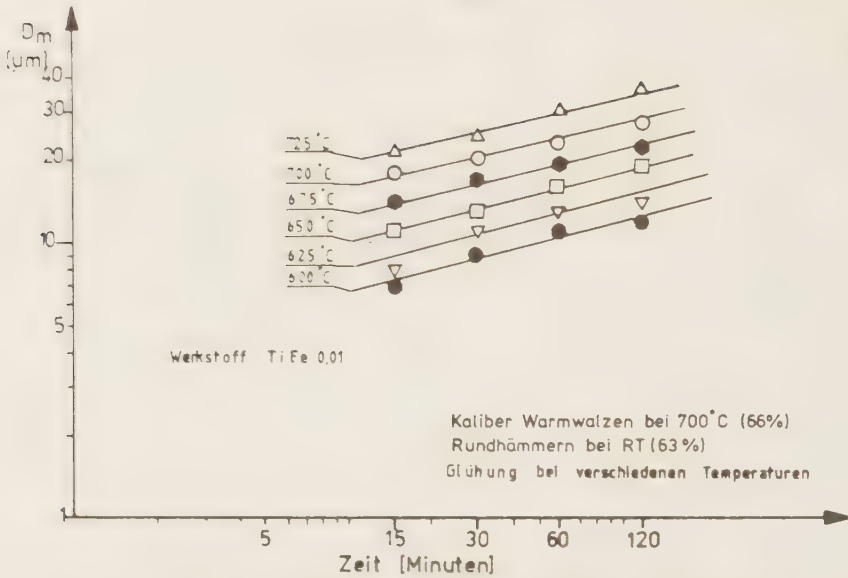


Abb. 29 : Mittlerer Korndurchmesser (log. Maßstab) gegenüber der Glühzeit (log. Maßstab) für die Legierungen TiFe 0,01 bei verschiedenen Temperaturen (600°C - 725°C). Abkühlung an Luft.

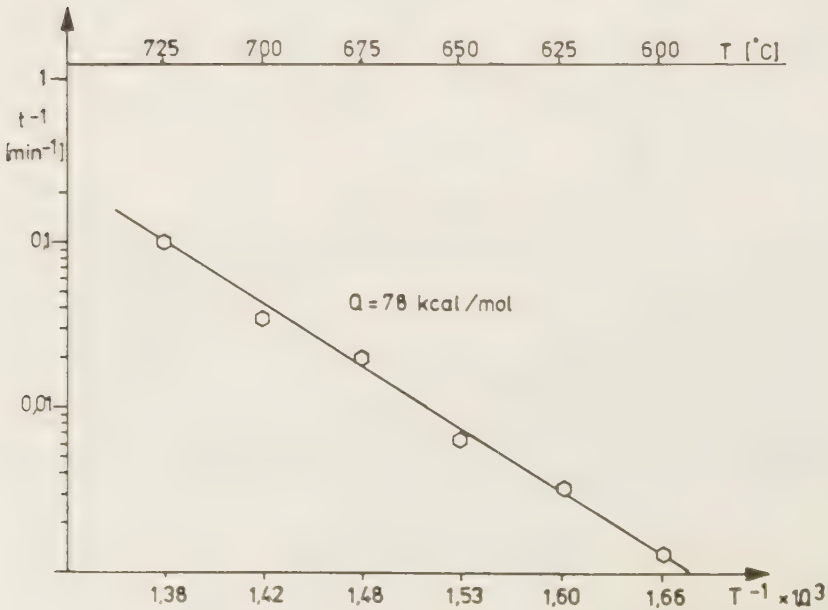


Abb. 30 : Temperatur in Abhängigkeit von der Wachstumsgeschwindigkeit der rekristallisierten Körner im Elektrolyttitan.

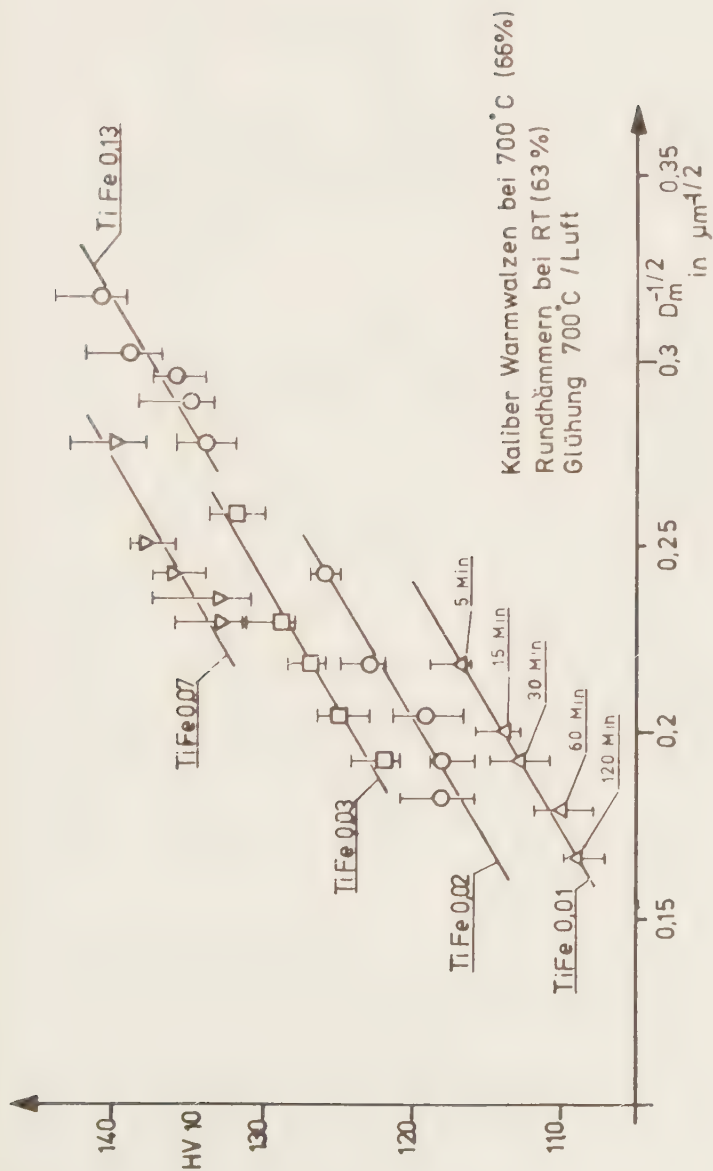


Abb. 31 : Zusammenhang zwischen Härte (HV 10) auf Querschleiff und mittleren Korndurchmesser für die TiFe Legierungen bei 700°C/ Glühzeit 5-120 min.

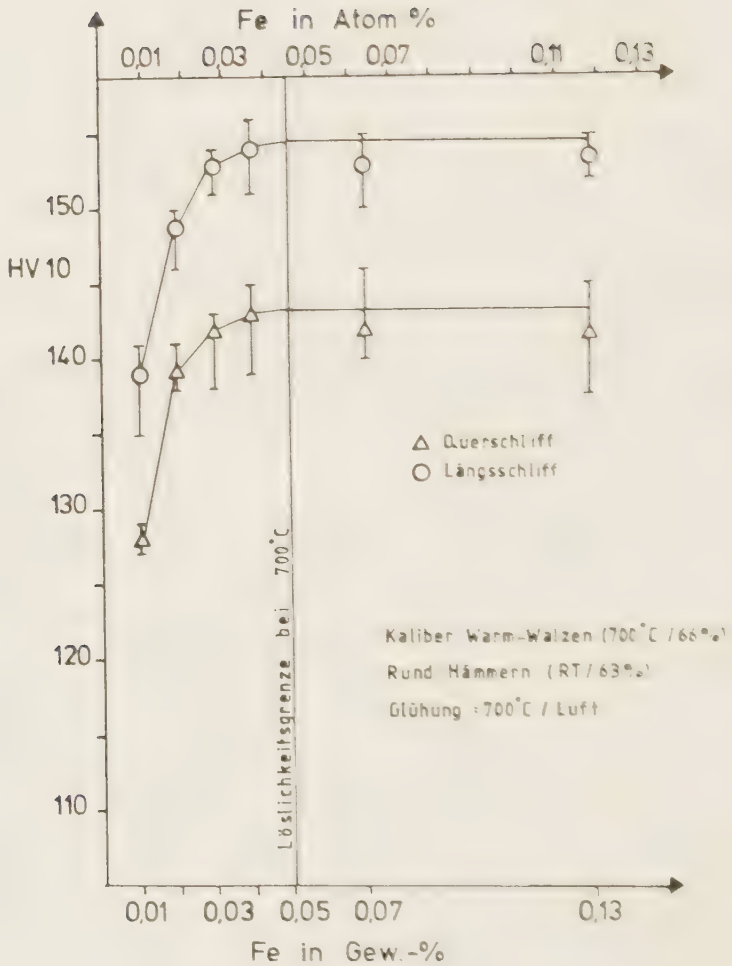


Abb. 32 : Einfluß des Eisengehaltes auf die Härte HV 10 im Längs- und Querschliff (Dm ca. 10 μ m)

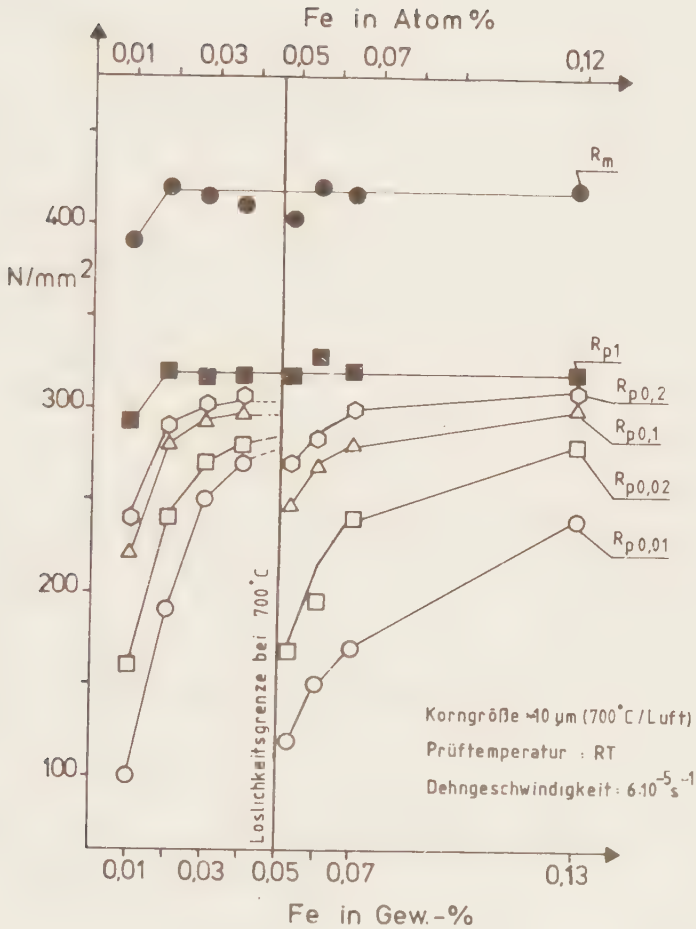


Abb. 33a : Mechanische Eigenschaften von Titan-Eisen Legierungen aus Elektrolyttitan bei Raumtemperatur.
 Kaliberwalzen bei 700°C (Umformgrad 66%)
 Rundhämmern bei RT (Umformgrad 63%)
 Glühung 700°C / Luft (Dm ca 10µm)

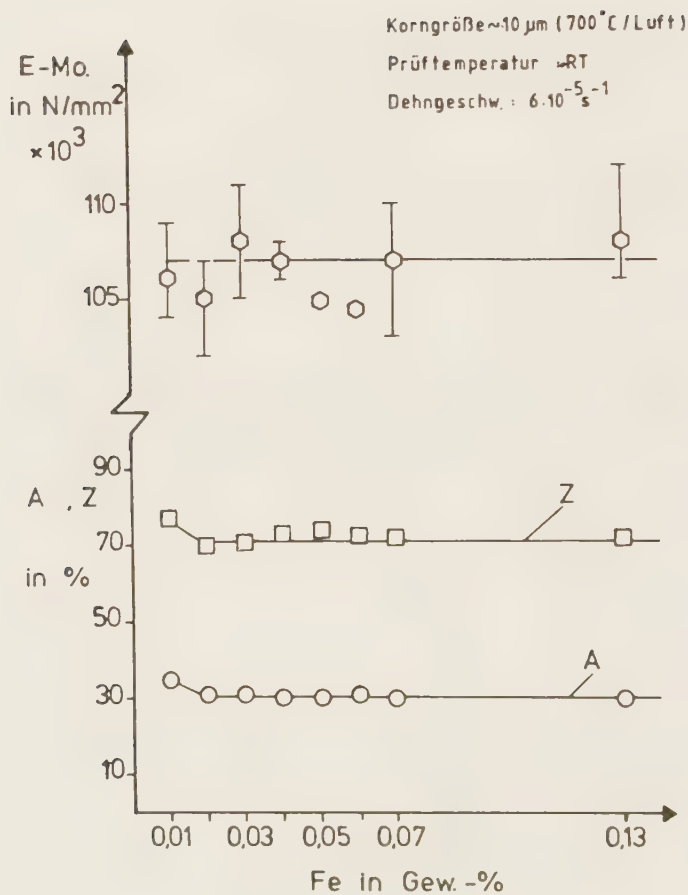


Abb. 33b : Einfluß von Eisen auf E-Modul, Bruchdehnung A und Brucheinschnürung Z der Titan-Eisen Legierungen aus Elektrolyttitan bei Raumtemperatur.

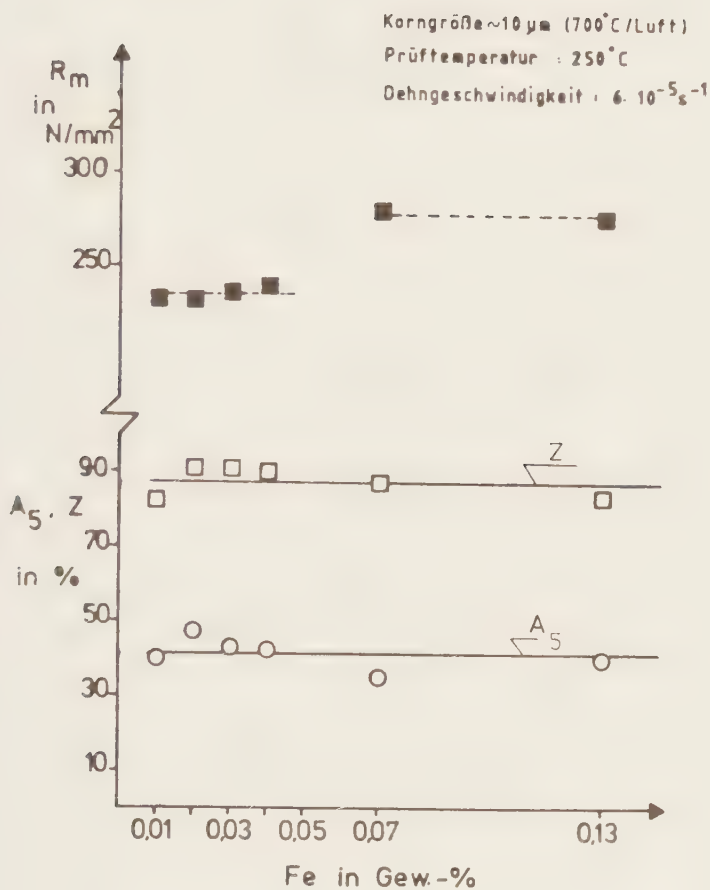


Abb. 34 : Mechanische Eigenschaften von Titan-Eisen
 Legierungen aus Elektrolyttitan bei 250°C .
 (Korngröße D_m ca $10 \mu\text{m}$)

Dehngeschwindigkeit : $6 \cdot 10^{-5} s^{-1}$

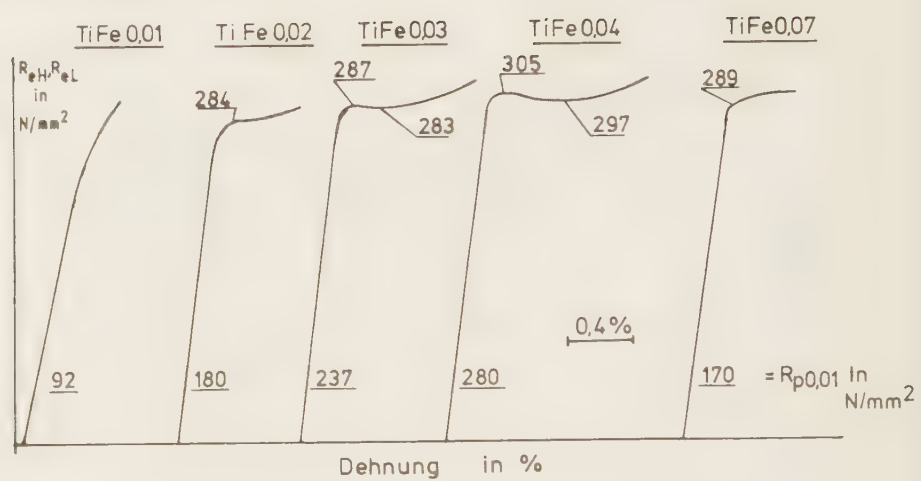
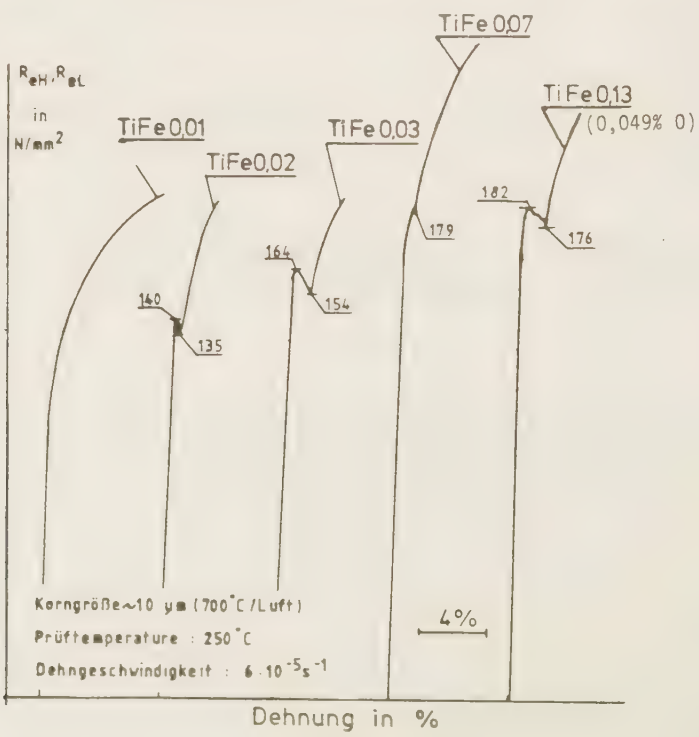


Abb. 35

Abb. 35 und 36 : Spannungs-Dehnungs-Diagramm bei Raumtemperatur (Abb. 35) und bei 250°C (Abb. 36). Korngröße D_m ca 10 μm

Abb. 36



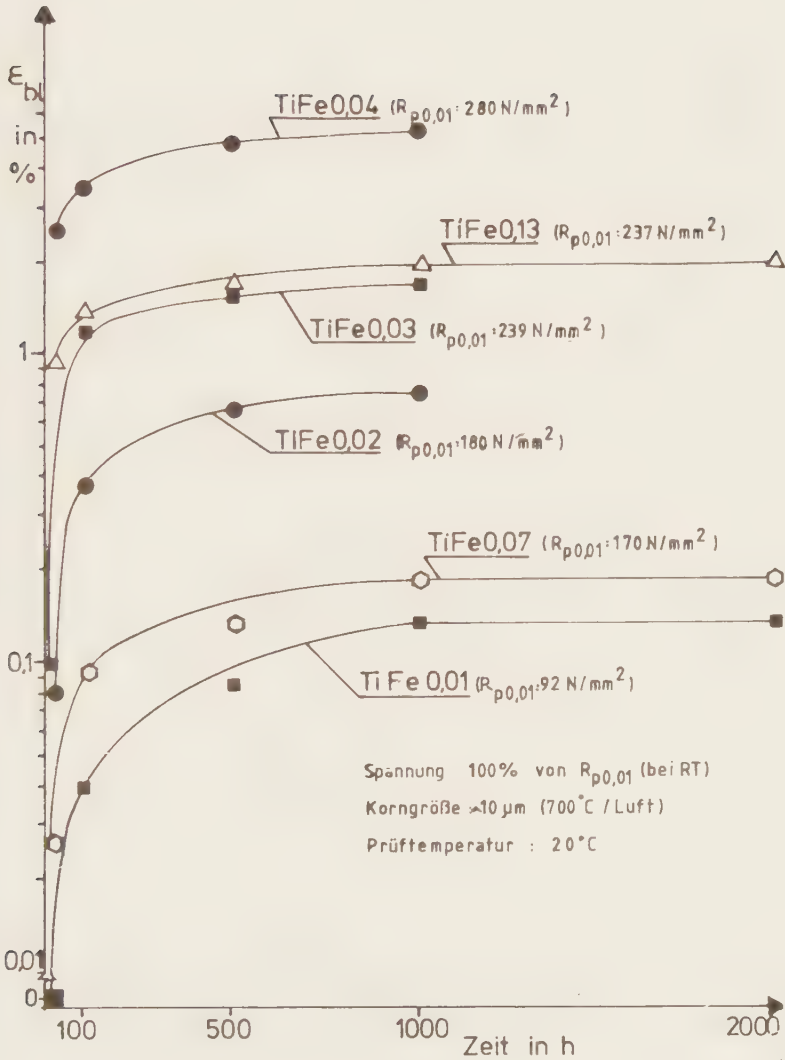


Abb. 37a : Kriechkurven der verschiedenen Titan-Eisen Legierungen aus Elektrolyttitan bei 20°C .

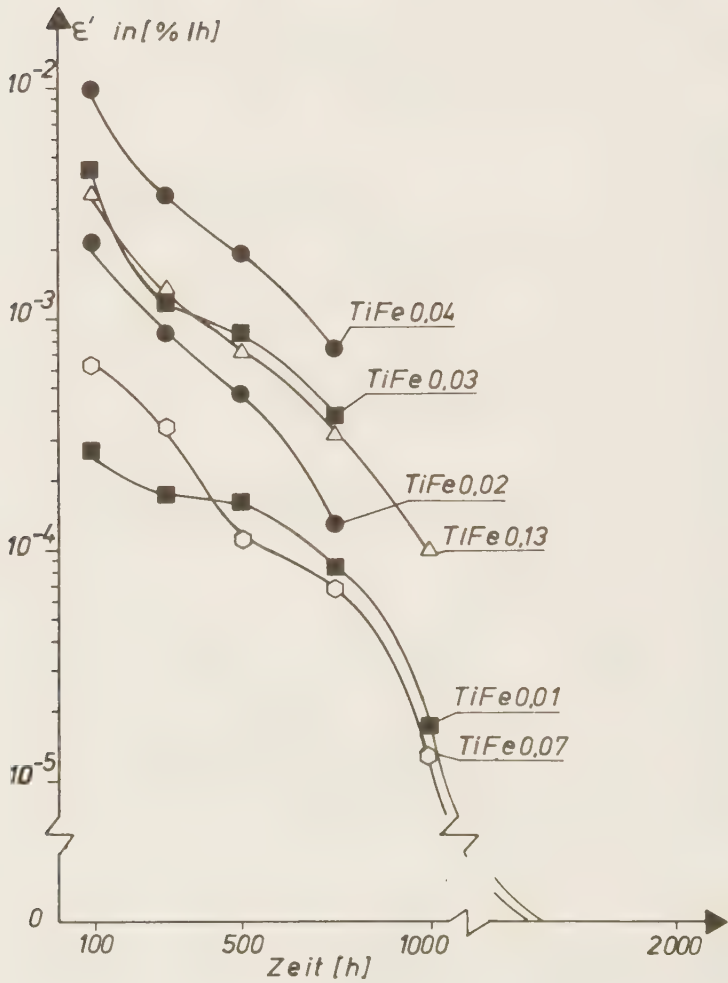


Abb. 37b : Kriechgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Zeit
(Temperatur und Belastung wie in Abb. 37a)

Prüftemperatur : 20°C

- TiFe 0,02 Spannung: 143 N/mm² = 78% von Rp0,01 (34% von Rm = 420 N/mm²)
- TiFe 0,03 — " — : 220 N/mm² = 90% — " — (52% — " —)
- △-△ TiFe 0,03 — " — : 200 N/mm² = 83% — " — (47% — " —)
- TiFe 0,03 — " — : 160 N/mm² = 66% — " — (38% — " —)
- TiFe 0,04 — " — : 220 N/mm² = 78% — " — (52% — " —)
- TiFe 0,07 — " — : 220 N/mm² = 120% — " — (52% — " —)

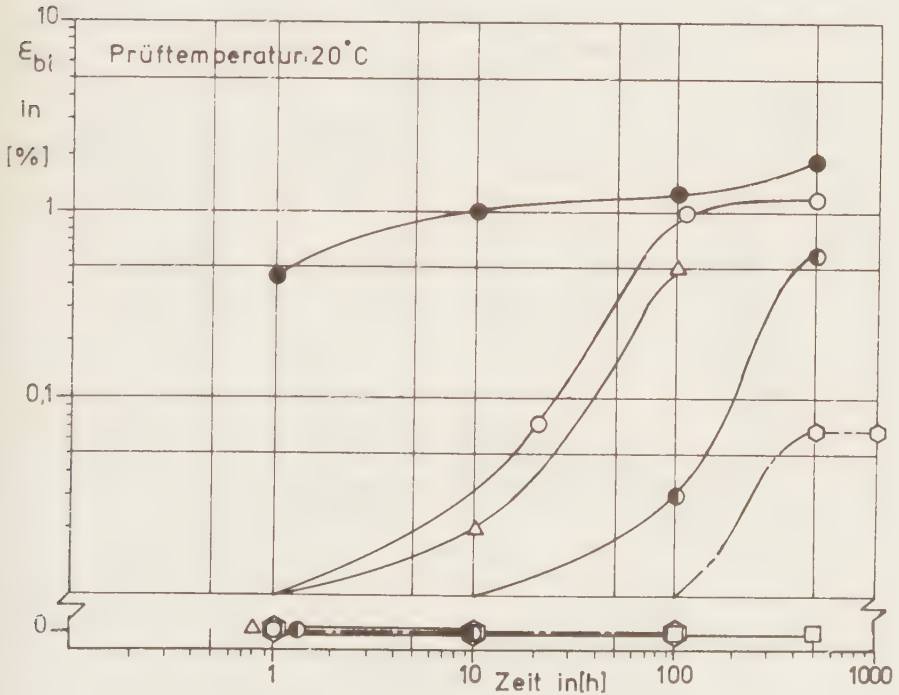


Abb 38 : Zeitdehnkurven von Titan-Eisen Legierungen aus Elektrolyttitan bei 20°C unter verschiedener Spannung.

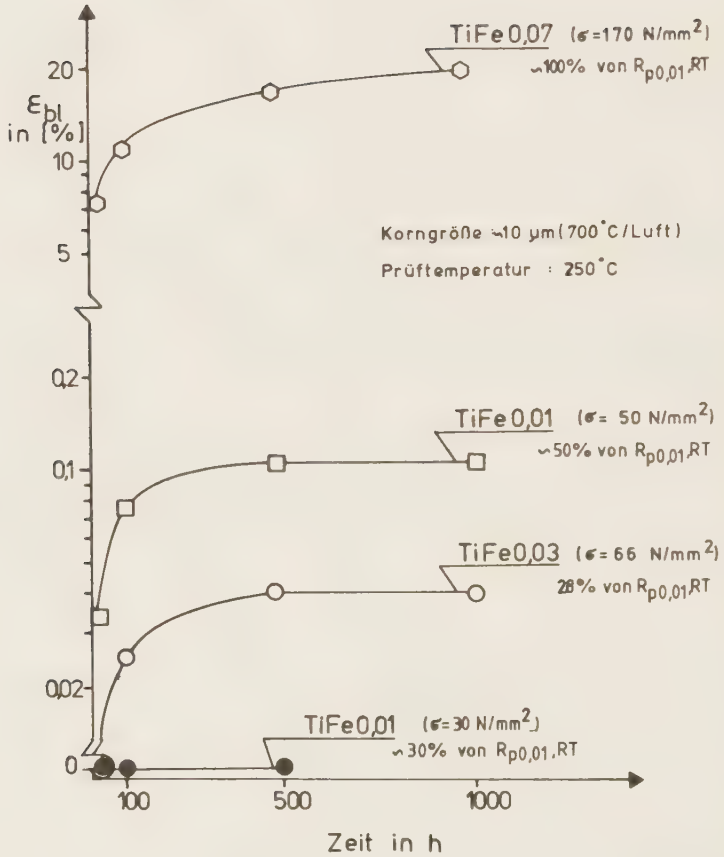


Abb. 39 : Kriechkurven der Titan-Eisen Legierungen aus Elektrolyttitan bei 250°C .

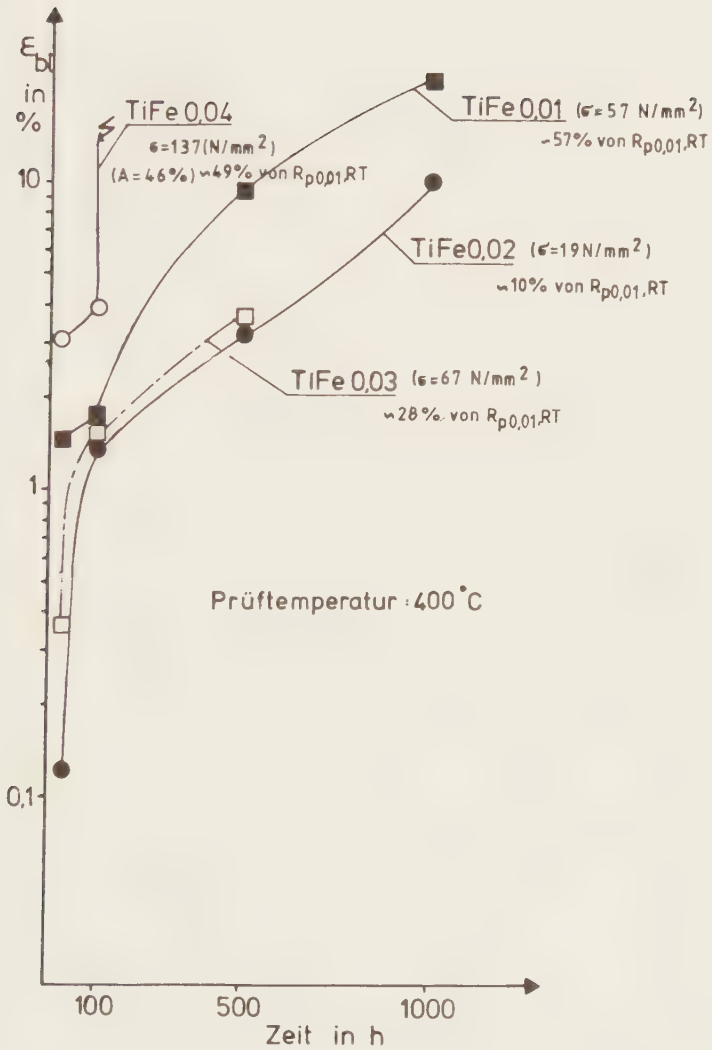


Abb. 40 : Kriechkurven der Titan-Eisen Legierungen aus Elektrolyttitan bei 400°C .

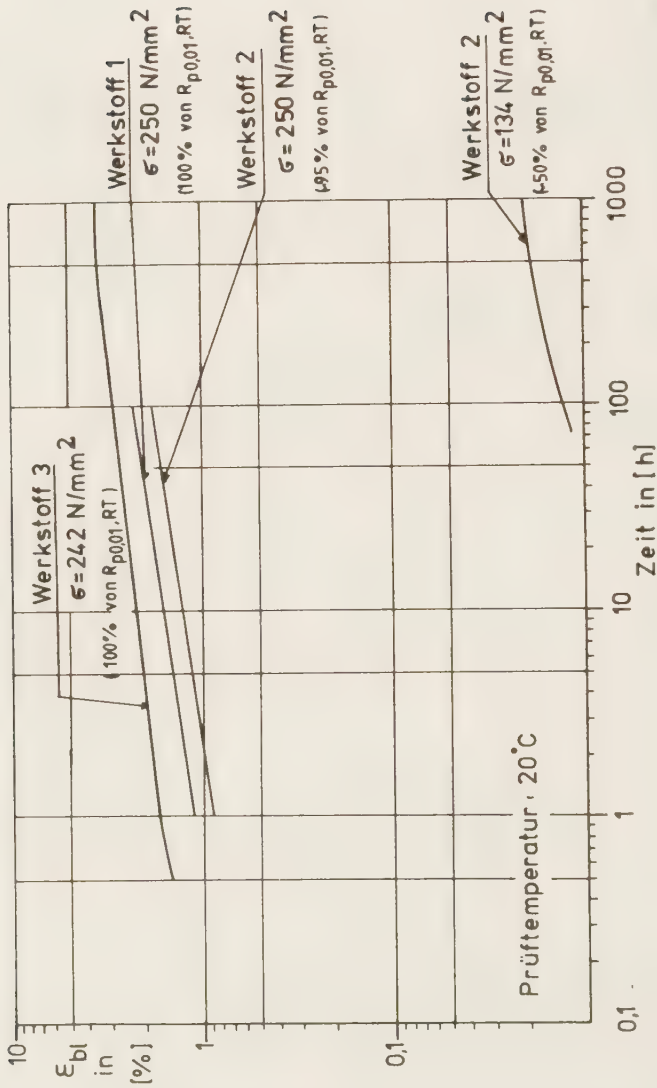


Abb. 41 : Zeitdehnkurven von unlegiertem Titan technischer Reinheit bei 20°C unter verschiedenen Spannungen. Korngröße Dm ca. 10 μm

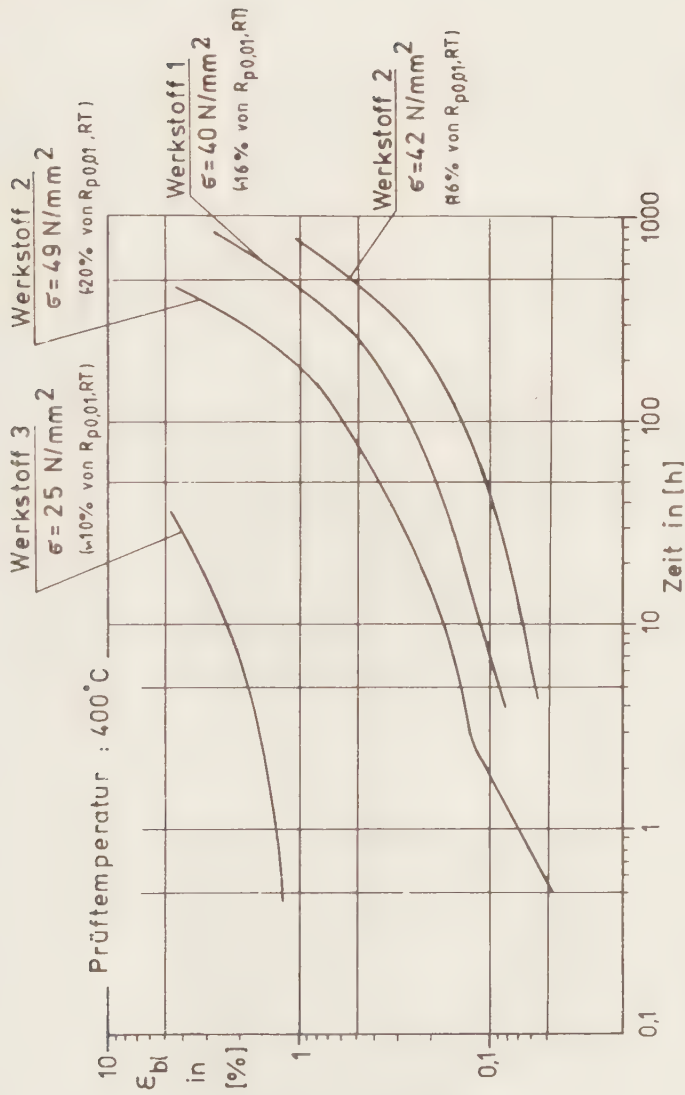


Abb. 42 : Zeitdehnenkurven von unlegiertem Titan (Titan technischer Reinheit) bei 400 °C. Korngröße D_m ca. 10 μm

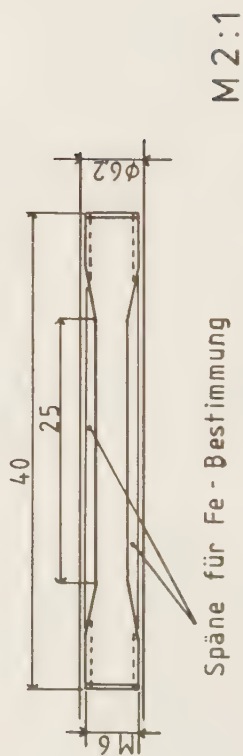
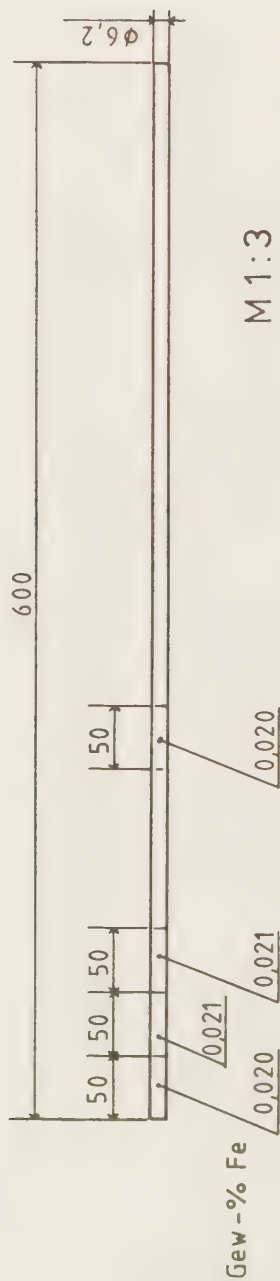


Abb. 43 : Verteilung des Eisens in einer Stange aus Elektrolyttitan
Legierung TiFe 0,02 ; Behandlung: Kaltbergewalzt bei 700°C (66%)
und rundgehämmert (63%) bei Raumtemperatur

Abb. 44a und 44b : Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Legierung TiFe 0,07 aus Elektrolyttitan nach einer Verformung von 0,01% durch Zugversuch bei RT. (2 verschiedene Vergrößerungen)

Behandlung : Kaliberwalzen bei 700°C (66%)
+ Rundhämmern bei RT (63%)
+ 700°C / Luft

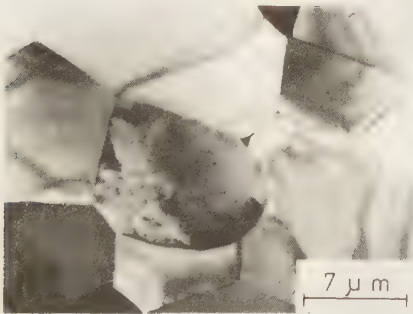


Abb. 44a : TiFe 0,07



Abb. 44b : TiFe 0,07

Abb. 45a-c und 46a-c : Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Legierung TiFe 0,03 aus Elektrolyttitan nach Kriechversuch bei 20°C. Aufnahmen innerhalb der Meßlänge ; Spannung 240 N/mm²; a-c mit verschiedenen Vergrößerungen.

Abb. 45 t=20h $\epsilon=0,155\%$

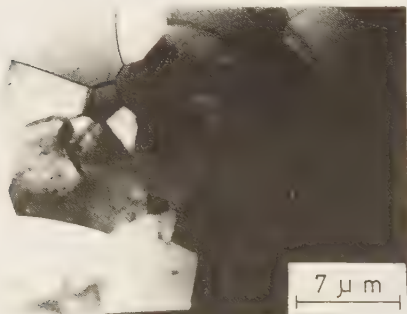


Abb. 45a

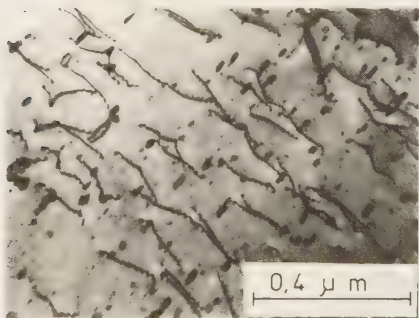


Abb. 45b



Abb. 45c

Abb. 46 t=100h $\epsilon=1,5\%$

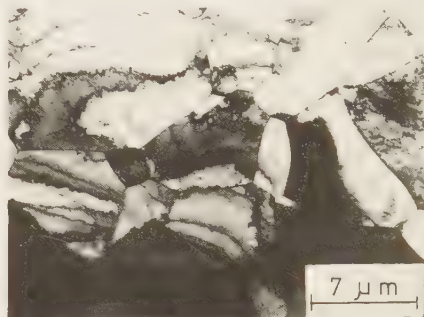


Abb. 46a

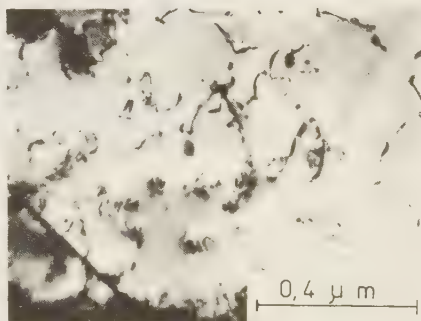


Abb. 46b

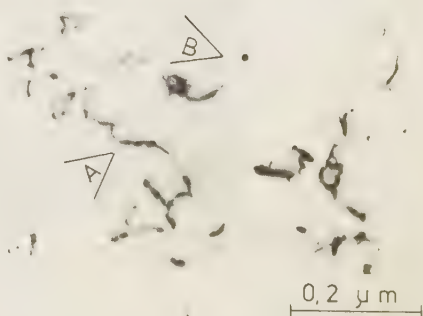


Abb. 46c

Mein Dank gilt

Herrn Prof. Dr. U. Zwicker für die Betreuung und Förderung dieser Arbeit durch zahlreiche Anregungen, allen Mitarbeitern des Lehrstuhls Werkstoffwissenschaft (Metalle) für ihre bereitwillige Unterstützung, insbesondere Herrn R. Malter für die Herstellung der Schmelzen sowie Herrn H. Reichelt für die Hilfe bei den Zug- und Kriechversuchen.

Herrn Prof. Dr. H. Oel, Vorstand des Lehrstuhls Werkstoffwissenschaft (Glas und Keramik) danke ich dafür, daß er die Meßeinrichtungen für die Fe-Analysen zur Verfügung gestellt hat. Der Firma Siemens AG, Erlangen danke ich für die Sauerstoffbestimmung in vier Proben und Herrn D. Puppel, Lehrstuhl Werkstoffwissenschaft (Allgemeine Werkstoffeigenschaften) für die Mithilfe bei den elektronenmikroskopischen Untersuchungen.

Lebenslauf

Patrice Delarbre

geboren: 29. 10. 1954
in Lens (Frankreich)

Fam.-Stand: ledig

Eltern: Henri Delarbre + und
Thérèse Delarbre, geb. Marlin, Lehrerin

1960 - 1965 Besuch der Volksschule in Avion

1965 - 1973 Besuch des "Lycée d'Etat mixte"
in Abbeville

1974 - 1977 Studium Physik und Chemie an der
Universität CAEN

1977 - 1980 Studium am "Institut supérieur
de la matière et du rayonnement
atomique " (ISMRA) in CAEN
Hauptfach Chemie

Juni 1980 Diplom-Ingenieur ISMRA

1980 - 1981 Vertiefung Studium am
"Institut National des sciences
et techniques nucléaires"
(Commissariat à l'énergie atomique)
in SACLAY

Juni 1981 "Diplome d'études approfondies"
de Metallurgie Speciale
(Universität PARIS XI)

ab Oktober 1981 Auslandsstipendium des Deutschen
Akademischen Austauschdienstes
(DAAD)
am Lehrstuhl Werkstoffwissenschaft
(Metalle), Prof. Dr. U. Zwicker,
der
Friedrich-Alexander-Universität,
Erlangen-Nürnberg

MIKROFILMSERVICE  DRUCK & VERLAG
Fliederweg 6 8521 Langensendelbach Telefon: 09133/3338